Über die Einwirkung von Sauerstoff auf Metalle.

Über das Verhalten von Metallsulfiden gegen Schwefelkohlenstoff.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Wilhelm Rosenhaupt

aus Fürth i. Bayern.

ACAD. LAND BAT. BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juli 1906.

FÜRTH i. B.

Lions Buchdruckerei.

1906.

32

Meinen lieben Eltern!

Inhalt.

Über die Einwirkung von Sauerstoff auf Metalle.

Seite

I. Einleitung 7

II. Anordnung und Berechnung der Versuche . 13

III. Ausführung der Versuche und Resultate . . 22

1. Versuche mit Kupfer 22

2. Versuche mit Zinn 33

3. Versuche mit Zink 37

4. Versuche mit Legierungen 40

a) Kupferzinklegierungen 40

b) Kupferzinnlegierungen 47

IV. Zusammenfassung der Resultate 50

Figuren und Kurven 53

Über das Verhalten von Metallsulfiden gegen Schwefelkohlenstoff.

I. Einleitung (Literatur) 61

II. Darstellung der Sulfide 65

III. Analytische Bestimmung der Sulfide . . . 67

IV. Extraktion der Sulfide 75

V. Zusammenfassung der Resultate 77

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542702_0077

Über die Einwirkung von Sauerstoff auf Metalle.

(Kupfer, Zinn, Zink).

I. Einleitung.

Über die Erscheinungen, die bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Metalle auftreten, finden sich merkwürdigerweise in der chemischen Literatur nur recht wenige Angaben. Ausführlichere Arbeiten zur Klarlegung der Verhältnisse sind nur in ganz geringer Anzahl ausgeführt worden; etwas zahlreicher sind die kurzen Notizen, die, in Abhandlungen der verschiedensten Art eingeflochten, über manche wissenswerte Vorgänge Aufschluss geben. Der Grund für die Spärlichkeit der Arbeiten auf diesem Gebiet liegt wohl darin, dass es sich hier um Erscheinungen handelt, die uns auch im gewöhnlichen Leben täglich entgegentreten und deshalb für selbstverständlich gehalten werden. In Wirklichkeit ist jedoch die Frage, in welcher Weise eigentlich die Oxydation verläuft, noch keineswegs klargelegt.

Die folgenden Untersuchungen sollen einen Beitrag zur Lösung dieser Frage geben: es wurde die Einwirkung von getrocknetem, wie auch von feuchtem Sauerstoff auf Kupfer, Zinn und Zink und deren Legierungen unter einander geprüft.

Dass Kupfer sich bei gewöhnlicher Temperatur an trockener Luft kaum verändert, an feuchter dagegen sich mit Grünspan überzieht — hier handelt es sich natürlich wesentlich um die Mitwirkung der in der Luft vorhandenen Gase: Kohlensäure, Schwefelwasserstoff etc. — sind längst bekannte Tatsachen. Nach Erdmann[1])

[1]) Erdmann. Lehrbuch der anorgan. Chemie. S. 686.

überzieht sich Kupfer, an der Luft zum Glühen erhitzt, mit einer braunschwarzen, in Schuppen abspringenden Rinde, dem sog. Kupferhammerschlag, einem Gemenge von Kupferoxydul und Kupferoxyd; längere Zeit geglüht, oxydiert es sich zu schwarzem Kupferoxyd. Geschmolzenes Kupfer oxydiert sich bekanntlich an der Luft sehr leicht, wobei sich das in erster Stufe gebildete Kupferoxydul — aber nur in beschränktem Masse — in der Schmelze löst. Da das erstarrte Kupfer dadurch brüchig wird, wirkt man beim Kupferguss durch Rühren der Schmelze mit Fichtenstangen, das sog. Pohlen, der Oxydation entgegen.

Ebenso ist vom Zink bekannt, dass es bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft im allgemeinen recht wenig veränderlich ist. Doch verliert dieses Metall an feuchter Luft infolge oberflächlicher Oxydation seinen Metallglanz und wird grau, indem es sich mit einer dünnen Schicht von basischen Karbonat überzieht. Diese Schicht ist gegen den Einfluss der Atmosphärilien sehr widerstandsfähig, wie der Gebrauch der Zinkdächer etc. beweist. An der Luft erhitzt, verbrennt das Metall zu Zinkoxyd.

Zinn verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft und bei Berührung mit Wasser nicht weiter, als dass es infolge oberflächlicher Oxydation matt wird; wird es längere Zeit geschmolzen, so oxydiert es sich oberflächlich, indem es sich mit einer grauen Haut (Zinnasche) überzieht. In der Weissglut verbrennt es bei Luftzutritt zu Zinndioxyd. Der Zerfall von Gegenständen aus Zinn im Freien, die sog. Zinnkrankheit, ist nur ein Übergang in eine allotrope Modifikation, eine durch Kälte hervorgerufene, durch Wärme umkehrbare Erscheinung.[1])

Ferner weiss man längst, dass sich die zu dünnen Blättchen geschlagenen Legierungen von Zink und Kupfer, die sog. Blattmetalle, an der Luft sehr gut halten und sich erst beim Erhitzen oberflächlich unter Farbänderung oxydieren. Diese Tatsache wird ja in der Technik praktisch verwertet.

Vollständig trockener Sauerstoff d. h. solcher, dem jede Spur von Wasser entzogen ist, kann nach allgemeiner Annahme nicht oxydierend wirken. Bei Ausschluss aller Feuchtigkeit gehen ja nicht einmal die einfachsten Reaktionen, wie zum Beispiel die Bildung

[1]) Cohen u. van Eijk. Z. physik. Ch. 30, 601—22. C-B. 1900, I, 389.

von Salmiak aus Ammoniak und Chlorwasserstoffgas,[1]) vor sich. Nach Bremridge und Backer[2]) verbrennen auch Kohle, Schwefel und Phosphor nicht in völlig trokenem Sauerstoff. Aus den Untersuchungen von Russell[3]) geht hervor, dass die günstigste Geschwindigkeit für die Oxydation des Phosphors vorliegt, wenn der Sauerstoff mit Schwefelsäure getrocknet wird, während Trocknen mit Phosphorpentoxyd die Reaktion bedeutend verlangsamt. Beimischung von Stickstoff verändert, wie er nachweist, den Reaktionsverlauf nicht wesentlich. Dagegen tritt bei Anwendung von feuchtem Sauerstoff ebenfalls eine bedeutende Verlangsamung der Oxydation ein, was nach Russell physikalisch d. h. durch Bildung einer schützenden Hülle zu erklären ist.

Über die Vorgänge bei der Oxydation und Verbrennung im allgemeinen stehen sich recht verschiedene Ansichten gegenüber. Es würde zu weit führen, diese alle hier wiederzugeben. Der erste, der sich mit Studien auf diesem Gebiet eingehender befasste, war Schoenbein, der Begründer der Ozon-Antozon-Theorie. (Von 1845 ab). M. Traube[4]) hat nachgewiesen, dass die Verbrennung bei gewöhnlicher Temperatur (Oxydation) unter Spaltung des hiebei eine aktive Rolle spielenden Wassers erfolgt, wobei die beiden Atome des Sauerstoffmoleküls, ohne von einander getrennt zu werden, gleichzeitig chemisch gebunden werden. Der gesamte Sauerstoff geht zunächst in Wasserstoffsuperoxyd über; direkte Spaltung des Sauerstoffmoleküls findet, wenn überhaupt, nur in den seltensten Fällen statt. Eine im allgemeinen ähnliche, in manchen Punkten jedoch stark differierende Ansicht vertritt Manchot[5]), nach dem bei allen Oxydationsprozessen ein Primäroxyd entsteht, das im allgemeinen den Charakter eines Peroxyds hat. Eine kritische Zusammenstellung des ganzen Materials geben Engler und Weissberg in ihren „kritischen Studien über die Vorgänge der Autoxydation.“[6])

---

[1]) Baker H. Brereton. Chem. News 67,263 u. 69,270. C-B. 1893, II, 137 1894, II, 73.
[2]) P. Tr. [3] 987, 958–60. C-B. 1889, II, 232.
[3]) Journ. Chem. Soc. London. 83, 1263—84. C-B. 1904, I, 146.
[4]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26, 1471—75. C-B. 1893, II, 352.
[5]) Lieb. Ann. 325, 93–104. C-B. 1903, I, 376.
[6]) Braunschweig 1904. Fr. Vieweg und Sohn.

Man muss im Auge behalten, dass bei der Einwirkung von Gasen auf feste Körper auch die Absorption eine Rolle spielen kann. Darüber ist von Seite zahlreicher Physiker, besonders auch in neuerer Zeit gearbeitet worden; die ältere Literatur ist in Ladenburgs Handwörterbuch der Chemie (Band I) vereinigt. Auf diese Erscheinungen will ich jedoch hier nicht näher eingehen, da dieselben bei meinen eigenen Versuchen vorerst noch nicht in Betracht kamen.

Für die Oxydation von Zink, Zinn und Kupfer im einzelnen sind noch die folgenden Arbeiten von Bedeutung. Aus den Untersuchungen von Davies[1]) geht hervor, dass Zink von frisch ausgekochtem Wasser bei Luftabschluss nicht angegriffen wird, wohl aber von gewöhnlichem Wasser. Die Einwirkung geht auch durch die sich bildende Oxydschicht weiter. Eine Arbeit von Rocques[2]) zeigt, dass Zink von gewöhnlichem oder salzhaltigem Wasser nur sehr langsam angegriffen wird; sehr heftig dagegen bei gleichzeitiger Gegenwart von Sauerstoff. Nach Matignon und Desplantes[3]) wird Zink bereits in Gegenwart von Wasser von Sauerstoff oxydiert; Ammoniak erhöht die Oxydationswirkung nicht merklich. M. Traube[4]) weist nach, dass die langsame Verbrennung des Zinks in 2 Stadien erfolgt:

1) $Zn + 2\ H_2O + O_2 = Zn\ (OH)_2 + H_2O_2$

2) $Zn + H_2O_2 = Zn\ (OH)_2$

Zink zerlegt also das Wasser bei Gegenwart von Sauerstoff nach Gleichung 1) und besitzt gleichzeitig die Fähigkeit, das Wasserstoffsuperoxyd nach 2) in Hydroxyle zu zerlegen, die es sich aneignet. Weder Sauerstoff noch Wasser wirken für sich auf Zink ein, wohl aber beide zusammen. Auch die Untersuchungen de Focrands[5]) dürfen wohl von Interesse sein. Aus diesen geht hervor, dass Zinkhydroxyd bei 125° fast sein ganzes Wasser verliert, während nur ein kleiner Rest bis zur Rotglut zurückgehalten wird. Das entwässerte Zinkoxyd nimmt in feuchter Luft Wasser auf, wobei die verschiedenen kondensierten Hydrate sukzessiv wieder auftreten.

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 18, 102—105. C-B. 1899, I, 916.

[2]) Bull. soc. chim. 33, 499—501. Ber. 13, I, 1365.

[3]) C. r. 140, 853—55. C-B. 1905, I, 1211.

[4]) Ber. 18, II, 1877.

[5]) Ann. Chim. Phys. [7] 27, 26—66. C. r. 135, 36—39. C-B. 1902, II, 499 und 883.

Zinn blieb nach den Untersuchungen von Matignon und Desplantes[1]) bei stundenlangen Schütteln mit wässerigem Ammoniak in mit Sauerstoff gefüllter Flasche unverändert. Nach Traube[2]) zeigt Zinn das eigentümliche Verhalten, dass es, indifferent gegen Sauerstoff und Wasser, allerdings auch durch Wasserstoffsuperoxyd nicht oxydiert wird, dasselbe aber überhaupt nicht zerlegt. In beiden Fällen erweist sich also das Zinn viel weniger oxydationsfähig als das Zink.

Kupfer oxydiert sich nach Debray und Joannis[3]) beim Erhitzen an der Luft von ca. 350° an direkt zu Cu O, ohne vorher in Oxydul überzugehen. Cu_2 O oxydiert sich bei mässiger Hitze sogar rascher als metallisches Kupfer. Bei sehr hoher Temperatur zersetzt sich das zunächst gebildete Oxyd zu Oxydul. Nach Bailley und Hopkins[4]) entsteht bei Erhitzen von Cu O auf Rotglut Cu_2 O, bei noch höherer Temperatur Cu_3 O. Bei 2500° dissoziiert Cu O nach Moissan[5]) vollständig in Sauerstoff und in Kupfer. Joannis[6]) weist nach, dass $Cu_3 O_2$ und $Cu_5 O_3$ Gemische von Cu_2 O und Cu O sind. Beachtenswert ist wohl auch die Behauptung van Bemmelens[7]), dass das Wasser von dem Kupferoxyd oder dem Hydrat Cu O, H_2 O durch Adsorption festgehalten wird. Der adsorbierende Stoff, das Hydrat Cu O, H_2 O erleidet aber nach seiner Ansicht mit der Zeit eine Umlagerung, so dass seine Fähigkeit, Wasser zu adsorbieren, sich langsam ändert. — Um zu bestimmen, ob Luft oder Sauerstoff rascher oxydierend wirke, liess W. Müller[8]) trocknen und feuchten Sauerstoff und trockne und feuchte Luft in geschlossenen Glasröhren auf dem Sandbad auf metallisches Kupfer und verschiedene andere Körper einwirken. Das Metall schien von der Luft rascher oxydiert zu werden als vom reinen Sauerstoff; reiner Sauerstoff ist nach Ansicht Müllers überhaupt mit geringer Verwandschaft begabt. Bei den nicht flüchtigen Oxyden scheint eine ganz dünne Schicht

---

[1]) C. r. 140, 853–55. C-B. 1905, I, 1211.
[2]) Ber. 18, II, 1877.
[3]) Ber. 17, R. 563. C. r. 99, 688.
[4]) Chem. News 61, 116–17. C-B. 1890, I. 669.
[5]) C. r. 115, 1034—1036. Ann. chim. phys. [7] 4, 136—44. C-B. 1893, I, 198. C-B. 1895, I, 257.
[6]) C. r. 100, 999–1001. Ber. 18, R. 319.
[7]) A. néer. 30, 1—24. C-B. 1897, I. 279.
[8]) Pogg. Ann. 141, 95. (Das Leuchten des Phosphors) I-B. 1870, 209.

schon dem eingefüllten, brennbaren Körper eine stark schützende Decke zu werden. Eine Angabe darüber, ob die verwendete Luft von Kohlensäure etc. befreit war, konnte ich nirgends finden. Müller hat seinem kurzen Bericht nach zu schliessen, eine ganz ähnliche Apparatur zu den eben erwähnten Untersuchungen benützt, als zur vorliegenden Arbeit verwendet wurde. Übrigens können seine Versuche, wie er selbst sagt, nicht als unbedingt entscheidend angenommen werden Aus Traubes[1]) Untersuchungen geht hervor, dass Kupfer, das gegen Sauerstoff auch bei Gegenwart von Wasser — vorausgesetzt, dass dieses ganz neutral ist — indifferent ist, wie die Edelmetalle $H_2 O_2$ in Wasser und Sauerstoff zerlegt, ohne sich hiebei zu verändern. Es steht also hier in Bezug auf sein Verhalten in der Mitte zwischen Zinn und Zink.

Zum Schlusse möchte ich noch auf die in neuerer Zeit erschienenen, äusserst interessanten Arbeiten von Heyn: „Krankheitserscheinungen in Kupfer“[2]) und „Kupfer und Sauerstoff“[3]) hinweisen, ferner auf die von demselben und O. Bauer ausgeführten Untersuchungen über „Kupfer, Zinn und Sauerstoff“[4]) und noch auf eine Arbeit von O. Bauer[5]), die den gleichen Titel führt. Die Ausführungen bringen manche neue, zum Teil auch für die Technik bedeutungsvolle Gesichtspunkte über das Verhalten von Sauerstoff gegen Kupfer und Kupfer und Zinn. Ausgeschlossen von der Betrachtung sind dort aber alle die Erscheinungen, die sich durch oberflächliche Oxydation der untersuchten Metalle bei niederen oder höheren Wärmegraden vollziehen.

Diese Verhältnisse näher zu untersuchen, war meine Aufgabe.

Das überraschendste Resultat war, dass die Oxydation nicht, wie man hätte erwarten können, der Stellung der Metalle in der Spannungsreihe entsprach, sondern dass sie gerade umgekehrt beim Kupfer am kräftigsten, beim Zink am schwächsten erfolgte, während Zinn in der Mitte stand. Bei einer Temperatur unter 50°C erfolgt keine deutliche Oxydation, bei ca. 140°C wird Zink von Sauerstoff

---

[1]) Ber. 18, II, 1877, ff.
[2]) Zeitschr. d. V. deutsch. Ing. 46. C-B. 1902, II, 1162.
[3]) Z. f. anorg. Ch. 39, 1.
[4]) Z. anorg. Ch. 45, 52.
[5]) Z. f. angew. Ch. 1905 (18) 241.

noch kaum, Zinn wenig, Kupfer schon stark angegriffen. Die Wirkung steigt stark mit der Temperatur. Bei den Kupferzinklegierungen wirkt der Zinkgehalt auf die Oxydation verzögernd, desgleichen der Zinngehalt bei den Kupferzinnlegierungen. Für die Art der Oxydation ist die jeweilige Oberflächenbeschaffenheit bestimmend. Beim Kupfer kann man deutlich erkennen, dass der Oxydationsvorgang bei niederer Temperatur ein ganz anderer ist als bei höherer.

II. Anordnung und Berechnung der Versuche.

Zu den Untersuchungen benützte ich folgende Apparatur:

Der 4. Teil eines 2 m langen Einschlussrohres von etwa 2 cm Durchmesser wurde an einem Ende zu einer etwa 10 cm langen und 2 mm weiten Röhre ausgezogen. Sollte nun im Rohr ein geraspeltes Metall behandelt werden, so wurden in dasselbe zunächst reine Asbestfasern gegeben, die dann vermittelst eines Glasstabes zusammengepresst wurden. Auf diese Schicht wurde dann eine genau abgewogene Menge des zu untersuchenden Metalls gebracht, das wiederum mit einer Lage Asbest bedeckt wurde. Das Rohr wurde nun auch auf der andern Seite ausgezogen und zwar zu einer etwa 10 cm langen, dickwandigen Kapillare. Vermittelst eines dünnen Glasstabs, der durch das 2 mm weite Rohr eingeführt werden konnte, wurde sodann die ganze eingefüllte Masse vom Ende weggeschoben, bis das Metall ungefähr die Mitte der Röhre einnahm. Metall und Asbest füllten immer etwa die Hälfte des Röhreninhaltes aus. Die Asbestabschlüsse dienten lediglich dazu, die geraspelten Metalle zusammenzuhalten; wurden Metallbleche oder -Drähte untersucht, so fiel der Asbest fort. Um etwaige, oberflächlich gebildete Oxyde zu zerstören, brachte man die beiderseits ausgezogene Röhre sodann in einen Verbrennungs- oder einen Röhrenofen und leitete durch sie bei einer Temparatur von 150 ° bis 300 ° C. etwa 2 Stunden lang Wasserstoff. Letzterer war durch Permanganat, Kali- und Barytlauge vollständig gereinigt, durch Chlorcalcium und Schwefelsäure getrocknet. Dann liess man im Wasserstoffstrom erkalten und noch mehrere Stunden weiterhin Wasserstoff durch die Röhre gehen. Man konnte nun mit Sicherheit annehmen,

dass die etwa vorhandenen Oxyde reduziert und nur reine Metalle vorhanden seien. In andern Fällen wurde das Metall oberflächlich von Oxyden gereinigt, indem man es, bevor es in die Röhre gebracht wurde, mit absolutem Alkohol zur Entfettung, mit Essigsäure zur Beizung und dann nochmal mit absolutem Alkohol zur Entfernung der Säure und Trocknung behandelte; Reduktion im Wasserstoffstrom war dann natürlich nicht mehr nötig. Schliesslich wurde die Röhre am nicht kapillaren Ende zugeschmolzen, an die Quecksilberluftpumpe angelegt und vollständig evacuiert. Zur Luftpumpe führten drei verschliessbare Arme (siehe Figur 1), die sich zu einem ebenfalls verschliessbaren, direkt mit der Pumpe in Verbindung stehenden Hauptarm vereinigten. Der Raum zwischen diesen Hähnen sei c. An jeden Arm war vermittelst eines Glasschliffs ein etwa 10 cm langes, nach vorne sich verjüngendes Rohr (I—III) luftdicht angeschlossen. Mit dem Ansatzrohr III wurde durch einen starken Druckschlauch die mit dem Metall gefüllte Röhre luftdicht verbunden. Wurden gleichzeitig zwei Röhren behandelt, so wurde die zweite an das Ansatzrohr II angelegt. Das Ansatzrohr I war vermittelst eines Dreiwegstücks gleichzeitig mit einer Doppelbürette, die mit Quecksilber gefüllt war, und einem Sauerstoffgasometer verbunden, vor welches bei Versuchen mit trockenem Sauerstoff 2 Trockentürme gelegt wurden. Von diesen war der eine, dem Gasometer näherstehende, mit Chlorcalcium, der andere mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt. Vor und hinter dem Dreiwegstück waren die Klemmschrauben d und e angebracht, so dass man die Bürette sowohl mit dem Gasometer als auch mit der Pumpe resp. dem mit dem Metall gefüllten Rohr allein in Verbindung bringen konnte. War nun die Metallröhre leergepumpt, so wurde zunächst das Ganze durch das Dreiwegstück verbundene Schlauchsystem inkl. des Ansatzrohres I, und hierauf, nachdem alles wieder luftdicht zusammengesetzt war, auch die Bürette und der Raum c mit Sauerstoff gefüllt. Der Raum c wurde hierauf zur Entfernung von etwa noch vorhandener Luft wieder leergepumpt und von neuem mit Sauerstoff gefüllt. Hierauf wurde der Weg zum Gasometer durch den Quetschhahn d abgeschlossen, der Hahn I geöffnet und der Sauerstoff im ganzen System durch Einstellen der Quecksilbersäule unter Barometerdruck gebracht. Der Stand der Quecksilberkuppe in der

mit Zentimeterteilung versehenen Bürettenröhre wurde genau abgelesen und notiert. Nun wurde der Hahn III, der die luftleere Röhre abschloss, geöffnet, und soviel Sauerstoff aus der Bürette in jene eingefüllt, dass die beiden Quecksilberkuppen sich auf gleicher Höhe befanden, und also Barometerdruck im ganzen System herrschte. Der nunmehrige Stand der Kuppe wurde wieder genau abgelesen und notiert. Die Differenz der beiden notierten Zahlen ergab natürlich den Inhalt der mit dem Metall gefüllten Röhre + den des Ansatzrohres a. Reichte der Inhalt der graduierten Bürette zur Füllung nicht aus, so wurde zunächst nur ein Teil des nötigen Sauerstoffs aus der Bürette gelassen, der Hahn III geschlossen und dann das Volumen des abgegebenen Gases genau bestimmt. Hierauf wurde die Bürette aufs neue vom Gasometer aus mit Sauerstoff gefüllt, und aus dieser dann der fehlende Rest in die Röhre b gegeben und das Volumen des Gases abgelesen. Die Summe der beiden bestimmten Volumina ergab dann selbstverständlich den Inhalt der Röhre b + den des Ansatzrohres a. Die gefüllte Röhre wurde nun durch eine am Schlauch angebrachte Klemmschraube luftdicht geschlossen und dann von der Luftpumpe abgenommen. Hierauf wurde das Ansatzrohr a mit einem einseitig durch einen Glasstab verstopften Druckschlauch luftdicht verschlossen, leergepumpt und dann sein Volumen auf die oben angegebene Weise bestimmt. Durch Subtraktion der beiden Volumina und Verminderung der erhaltenen Zahl um den Inhalt des betreffenden Teils des Verbindungsschlauches erhielt man nunmehr den Inhalt der mit dem Metall gefüllten Röhre. Die gefundene Zahl wurde stets, entweder sofort oder bei einer späteren Füllung der Röhre, kontrolliert. Das in die Röhren gegebene Volumen Sauerstoff wurde immer auf 0° C., 760 mm Druck und Trockenheit umgerechnet.

Nachdem die Röhre von der Pumpe abgenommen war, wurde an sie ein ebenfalls mit Sauerstoff gefülltes Manometer durch einen Druckschlauch luftdicht angeschlossen. Sollte die Röhre über 200° C. erhitzt werden, so wurde Manometer II (siehe Figur 2), sonst Manometer I verwendet (siehe Figur 3). Die wagrechten Röhren der Manometer waren etwa 20 cm lange dickwandige Kapillaren, die einseitig durch einen Glashahn verschliessbar waren. Von diesen zweigten etwa in der Mitte ungefähr 5 cm lange

Kapillaren ab, an welche bei Manometer I ein 50 bis 60 ccm fassendes eiförmiges Glasgefäss angeschmolzen war, das in eine ca. 10 cm lange, 2 mm weite Glasröhre auslief. Bei Manometer II schloss sich an die senkrechte Glasröhre zunächst eine etwa 30 ccm fassende Glaskugel an, an die ein grösseres Glasgefäss von etwa 60 ccm Inhalt angeblasen war, welches seinerseits in eine etwa 7 cm lange Röhre auslief. In der Verjüngung zwischen den beiden Glasgefässen war eine Marke angebracht.

Waren die Manometer an die Röhren angeschlossen, so wurden erstere sofort, je nachdem sie mit feuchtem oder trockenem Sauerstoff gefüllt waren, in ein mit destilliertem Wasser oder mit reinem Glyzerin gefülltes Becherglas getaucht. Glyzerin erwies sich sehr brauchbar als Absperrungsflüssigkeit für trockenen Sauerstoff. Die Röhren wurden nun in einen einfach konstruierten, vorne aufklappbaren Schwarzblechofen gebracht, in dem gleichzeitig 8 Röhren erhitzt werden konnten. Bei den zuerst gemachten Versuchen wurde hierauf bei Anwendung von Manometer I der Stand der Flüssigkeit im untern Rohr des Manometers genau notiert und dann mit Hilfe der Doppelbürette dem Manometer eine bestimmte Menge Sauerstoff entnommen, damit durch die Ausdehnung des Sauerstoffs beim Erhitzen kein Gas durch die untere Manometerröhre ausgetrieben werden könne. Nach Beendigung des Versuchs wurde dann in das Manometer wieder soviel Sauerstoff gegeben, dass die Flüssigkeit genau an der anfangs markierten Stelle stand. Späterhin wurden den Manometern sofort etwa 30 ccm Sauerstoff entnommen und die Stelle, die der Flüssigkeitsmeniskus nun im Rohre einnahm, an einer Skala genau abgelesen und notiert. Bei Verwendung von Manometern II wurden soviel Gas entnommen, dass der Flüssigkeitsmeniskus an der vorhin erwähnten Marke in der Verjüngung der beiden Glaskugeln stand. Temperatur und Barometerstand wurden beim Einstellen der Flüssigkeiten stets genau notiert. Nur bei ein paar der ersten Ablesungen, bei denen der Barometerstand nicht abgelesen worden war, wurde der mittlere Barometerstand von Erlangen bei den Umrechnungen verwendet. Auf die Grösse des dadurch gemachten Fehlers werde ich noch später zurückkommen.

Die Metalle wurden nun der Einwirkung von Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur überlassen, bis sich gezeigt hatte, dass so

auch nach Wochen keine Einwirkung bemerkbar ist. Daher wurde später sofort mit dem Erhitzen begonnen. Es wurden 2 Öfen verwendet, von denen der eine kleinere auf höhere Temperatur gebracht werden konnte. Die höchste, in seinem untern Teil erreichte Temperatur betrug 330° C, im Mittel herrschte dort eine Temperatur von 300° C. In der Mitte des oberen Teils betrug die mittlere Temperatur etwa 240° C, in der Nähe der Seitenwände oben wie unten etwa 160° C. Die niederste Temperatur, die im Ofen seitlich gemessen wurde, war 145°. In der Mitte des zweiten Ofens herrschte anfangs eine mittlere Temperatur von ca. 140° C, die bei den späteren Versuchen auf ca. 160° C. erhöht wurde. Die mittlere Temperatur an den Seitenwänden betrug anfänglich 120° C., später 130° C. ca. Die niederste gemessene Temperatur war seitlich 95° C, die höchste in der Mitte 180° C. Der Ofen zeigte in seinem oberen und in seinem unteren Teile die gleiche Temperatur. Der Temperaturabfall bei der einzelnen Röhre betrug also von der Mitte zur Seite im kleinen Ofen oben im Durchschnitt 80° C, unten 140° C. im grossen Ofen dagegen anfangs 20° C, später 30° C. Das Thermometer wurde täglich zweimal, und zwar jedesmal in der Mitte und an der Seite der Öfen abgelesen. Aus den erhaltenen Temperaturen wurden immer nach Beendigung eines Versuchsabschnittes die Mittel berechnet. In den Tabellen später findet sich das Mittel der Temperaturen in der Mitte als der höchsten und seitlich als der niedersten angegeben.

Die Anordnung ist natürlich physikalisch nicht einwandfrei, sobald man absolute Werte bestimmen will. Hier kam es aber darauf an, vorerst nur die überhaupt eintretenden Erscheinungen festzustellen, und da erwies sich das Temperaturgefälle in den Röhren als sehr angenehm, weil man nebeneinander im selben Rohre die durch die Temperatur bedingten Unterschiede beobachten konnte. Allerdings konnte wegen der Ungleichheit der Temperatur und der dadurch bewirkten Verschiedenheit der Anlauffarben an den verschiedenen Stellen der Röhre ein von Herrn Prof. E. Wiedemann gütigst erteilter Rat, nach den Anlauffarben die Dicke der Oxydationsschicht und so die Menge des oxydierten Metalls zu berechnen, leider nicht befolgt werden. Die einzelnen Röhren mit den Parallelversuchen befanden sich stets neben- oder übereinander unter gleichen

Bedingungen, so dass sie durchaus vergleichbare Angaben lieferten.

Für die genauere Durcharbeitung des Gebietes und die quantitative Verfolgung der Oxydationsreaktionen selbst müssen die Rohre mit den Metallen natürlich in Bäder konstanter hoher Temperaturen eingelegt werden. Derartige Verrichtungen standen mir nicht zur Verfügung.

Die Flüssigkeiten in den Manometern begannen meist schon nach mehrstündigem Erhitzen zu steigen; wenn es nötig war, wurde aus der Bürette im Verlauf der Versuche eine entsprechende, genau bestimmte Menge Sauerstoff nachgefüllt. Nach 100—200 stündigem Erhitzen liess man den Apparat auskühlen. Dann wurden die Manometer wieder genau bis zur Marke mit Sauerstoff gefüllt, wobei natürlich Temperatur und Barometerstand, wie überhaupt bei allen Ablesungen, sorgfältig notiert wurden. Die zugegebene Menge Gas entspricht direkt der zur Oxydation der Metalle verbrauchten Menge Sauerstoff. Natürlich mussten nun noch die Korrekturen für Gasmessungen angebracht werden, die manchmal etwas komplizierter Natur sind. Es dürfte daher wohl zweckdienlich sein, die gemachten Korrekturen an einigen Beispielen zu erläutern und gleichzeitig dabei die Fehlergrenzen kritisch zu betrachten.

Am Manometer einer Röhre z. B., in der Kupfer der Einwirkung von trockenem Sauerstoff ausgesetzt werden sollte, wurde der Stand des oberen Meniskus des Glyzerins bei 19,5° C und 732 mm Barometerstand genau bezeichnet. Nachdem das Rohr 189 Stunden auf eine mittlere Temperatur von 164,5° (in der Mitte) bezw. 130° C (seitlich) erhitzt worden und die Flüssigkeit gestiegen war, wurden 10,4 cm trockener Sauerstoff bei 19,5° C und 742 mm dem Manometer zurückgegeben, so dass der Flüssigkeitsmeniskus wieder genau an der Marke stand. Die gefundene Zahl musste nun zunächst auf 0° C und 760 mm Barometerstand umgerechnet werden. Dies geschah nach der bekannten Gasgesetzformel: $v_0 = \frac{v}{1 + \alpha t} \cdot \frac{H}{760}$, in der v_0 das Volumen eines Gases bei 760 mm Druck und 0° ausdrückt, das bei der Temperatur t und dem Quecksilberdruck H das Volumen v einnimmt. Die Berechnung erfolgte nach der Tabelle 9 des „Physikalischen

Praktikums“ [1]) von Wiedemann-Ebert. Da mehrere Hundert Volumzahlen umgerechnet werden mussten, bot die Tabelle, welche die Werte von $\frac{1}{1 + \alpha t}$ (α=0,00367 angenommen) und von $\frac{H}{760}$ und deren Logarithmen enthält, eine wesentliche Arbeitserleichterung.

In unserm speziellen Fall ist:

$$v_0 = \frac{10{,}4}{1 + 0{,}00367 \cdot 19{,}5} \cdot \frac{742}{760}; \text{ also } \log v_0 = 1{,}01703$$
$$0{,}96995 - 1$$
$$0{,}9896 - 1$$
$$0{,}97658 \quad ; v_0 = 9{,}475;$$

Es wurden demnach 9,5 ccm trockener Sauerstoff von 0° und 760 mm zurückgegeben. Diese Zahl entspricht jedoch nicht genau der verbrauchten Menge Sauerstoff; da beim Anbringen der Marke der Barometerstand 732 mm, beim Zurückgeben des Gases aber 742 mm gewesen ist, wird noch eine zweite Korrektur nötig. Beim Nachfüllen stand der Sauerstoff unter einem höheren Druck und das Flüssigkeitsniveau demnach zu hoch: es ist also zuviel Gas zurückgegeben worden, und zwar soviel, als der Verminderung des Volumens des gesamten, in Röhre und Manometer vorhandenen Menge Sauerstoff durch die Steigerung des Barometerdruckes um 10 mm entspricht. Das Volumen des in Röhre + Manometer enthaltenen Gases wurde nicht bis auf die letzte Stelle genau berechnet, sondern es war ausreichend, dasselbe bei Anwendung von Manometer I als 100 ccm, bei Anwendung von Manometer II als 120 ccm gross anzunehmen. Der dadurch gemachte Fehler überschritt nie 10 ccm. Da die Barometerdifferenz im höchsten Falle 13 mm betrug, differiert die so erhaltene Korrekturzahl von der wirklichen im schlimmsten Falle um allerhöchstens $\frac{13 \cdot 10}{760} = 0{,}17$ ccm, eine Zahl, die fast noch innerhalb der Ablesungsfehlergrenzen liegt. In unserm Falle wären also:

$\frac{100\ (742 - 732)}{760} = 1{,}3$ ccm von 19,5°C und 742 mm zuviel zugegeben. Das gibt 1,2 ccm von 0° und 760 mm.

[1]) 5. Auflage 1904. Seite 554 und 555.

Berechnung:

$$\begin{aligned} \lg x &= 0{,}11394 \\ &\quad 0{,}96995 - 1 \\ &\quad 0{,}9896 \ - 1 \\ &\quad 0{,}07349 \qquad x = 1{,}184. \end{aligned}$$

Es sind demnach in der Tat nur $9{,}5 - 1{,}2 = 8{,}3$ ccm trockener Sauerstoff von 0^0 und 760 mm absorbiert worden.

Liegt feuchter Sauerstoff vor, so muss bei der Reduktion des Volumens der Dampfdruck des gesättigten Wasserdampfes bei der betreffenden Temperatur vom herrschenden Barometerstand subtrahiert werden. 27,3 ccm feuchter Sauerstoff von 19^0 C und 745 mm Druck z. B. ergeben nach Abzug der Feuchtigkeit und Reduktion ihres Volumens auf 0^0 und 760 mm: 24,5 ccm.

Berechnung:

Barometerstand: 745,0

Dampfdr. des gesättigten Wasserdampfes bei 19^0 C 16,5

728,5 mm

$$\begin{aligned} \lg v_0 &= 1{,}43616 \\ &\quad 0{,}9707 \ -1 \\ &\quad 0{,}9816 \ -1 \\ &\quad 1{,}38846 \qquad v_0 = 24{,}46. \end{aligned}$$

Bei den 3 ersten Versuchen mit Kupfer, Zinn und Zink war irrtümlich der Barometerstand nicht notiert worden, weshalb der mittlere Barometerstand von Erlangen 738 mm für die Berechnungen verwendet wurde. Da hier sowohl das Einstellen der Marke, wie auch das letzte Nachfüllen des Sauerstoffs je an einem schönen Sommertage vorgenommen worden war, so ist mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass in beiden Fällen annähernd der gleiche Barometerstand herrschte, so dass eine Korrektur des Volumens wegen einer Barometerstandsdifferenz ausser Betracht fällt. Die damals herrschenden Barometerstände differierten meinen späteren Erfahrungen nach im schlimmsten Falle um 15 mm vom mittleren, also beträgt der bei Berechnung des absorbierten Volumens gemachte Fehler höchtens $\frac{100 \cdot 15}{760} = 2\%$ desselben. Für Zinn und Zink ist dieser Fehler ohne Bedeutung, beim Kupfer würde er — was aber

kaum anzunehmen ist — schlimmstenfalls 0,9 ccm betragen. Dieser Betrag ist bei der jetzigen Versuchsanordnung nicht von Bedeutung.

In den meisten Fällen wurde darauf gesehen, dass die Zimmertemperatur beim Anbringen der Marke und beim Nachfüllen die gleiche war. Nur bei wenigen Versuchen wurde nicht hierauf geachtet, so dass hier die durch Reduktion des Gasvolumens auf 0^0 und 760 mm erhaltene Zahl noch weiter korrigiert werden musste. Es wurde dabei nach demselben Prinzip verfahren wie vorher bei der Ermittelung der Korrektur für die Barometerstände angegeben ist. Man berechnete zunächst den vom Sauerstoff erfüllten Raum in Manometer + Röhre und bestimmte dann, welches Volumen diese Menge Sauerstoff bei einer um die Temperaturdifferenz erhöhten oder erniedrigten Temperatur einnehmen müsste. Die Differenz der beiden Zahlen ist die Korrektionszahl. Zum Beispiel! In einer mit Kupfer gefüllten Röhre hatte das Einstellen der Marke bei 26^0 C, die letzte Sauerstoffnachfüllung bei $17{,}5^0$ C stattgefunden.

Inhalt der Röhre:	77,0 ccm
Inhalt des Manometers:	51,2 ccm
Gesamtinhalt:	128,2 ccm
Zuletzt an Sauerstoff bis zum untern Röhrenende des Manometers zugegeben:	42,4 ccm
Also vorher von Sauerstoff erfüllt:	85,8 ccm

Es waren also 85,8 ccm Sauerstoff von $17{,}5^0$ C vorhanden; bei 26^0 C, also einer $8{,}5^0$ höheren Temperatur, hätten diese 88,5 ccm eingenommen.

$$\log x = 1{,}93349$$
$$-0{,}98665 + 1$$
$$1{,}94684 \qquad x = 88{,}478$$

Demnach waren hier $88{,}5 - 85{,}8 = 2{,}7$ ccm Sauerstoff zuviel zugegeben worden, die von der Zahl der nachgefüllten ccm Sauerstoff subtrahiert wurden.

Eine weitere Fehlerquelle bilden die Ablesungsfehler, die aber 0,1 ccm kaum überschreiten.

Physikalische Genauigkeit ist also bei vorliegenden Versuchen weder erreicht noch angestrebt worden, wenn auch alle Fehler nach

Möglichkeit ausgeschieden worden sind. Die erlangte Genauigkeit war für meine Zwecke vollkommen genügend.

III. Ausführung der Versuche und Resultate.

Bei den Untersuchungen wurde die Einwirkung von trockenem und von feuchtem Sauerstoff in Parallelversuchen unter gleichen Bedingungen geprüft. Im allgemeinen wurde darauf gesehen, dass das Gewicht oder wenigstens das Volumen der Metalle bei den verschiedenen Versuchen möglichst gleich war; wenn möglich, wurde auch die Oberfläche der zu untersuchenden Metalle vorher bestimmt. Die angewandten reinen Metalle waren teils in dichter, teils in geraspelter oder Draht-Form von Kahlbaum bezogen worden.

1. Versuche mit Kupfer.

Zur Untersuchung des Verhaltens von Sauerstoff gegen Kupfer wurden 4 Parallel = d. h. 8 Einzelversuchsreihen ausgeführt. Bei 4 derselben wurde trockener, bei den 4 andern feuchter Sauerstoff verwendet. Ausserdem wurde ein Versuch mit Luft angeschlossen.

Versuch I. (Kupferspähne; trockener Sauerstoff.)

In eine Röhre wurden, wie oben angegeben, 48,214 g geraspeltes Elektrolytkupfer eingewogen, die auf beiden Seiten durch eine Asbestschicht gestützt wurden. Kupfer und Asbest füllten zusammen etwa die Hälfte des Röhreninhalts aus. Das Metall wurde zunächt im Wasserstoffstrom reduziert, worauf es eine herrliche, hellrote, metallglänzende Farbe aufwies. Nach dem Evacuieren wurde die Röhre dann bei 25° C rund 738 mm (mittl. Bstd. von Erlangen) mit 77,0 ccm = 68,5 ccm bei 0° und 760 mm gefüllt. Nun wurde das ebenfalls mit trockenem Sauerstoff gefüllte Manometer angeschlossen, und darauf das Metall zunächst 4 mal 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung des Sauerstoffs überlassen. Hiebei liess sich absolut keine Absorption[1]) von Sauer-

[1]) Der in der Abhandlung des öfteren verwendete Ausdruck „Absorption" soll nur die Tatsache bezeichnen, dass Gas verbraucht wurde, ohne über die dabei sich abspielende Reaktion irgend etwas auszusagen.

stoff bemerken, auch die Farbe des Kupfers blieb vollständig unverändert. Das abwechselnde Steigen und Sinken des Glyzerins im Manometer war durch die Temperaturschwankungen bedingt.

Hierauf wurde das Verhalten bei höherer Temperatur untersucht. Zu diesem Zwecke wurde die Röhre in den mit Asbest bekleideten Ofen gebracht und ihr zunächst — um ein Entweichen von Gas beim Erhitzen zu verhindern — 52,0 ccm Sauerstoff bei 26° C und 738 mm = 46,1 ccm (korrigiert) entnommen. Dann wurde mit dem Erhitzen auf 144° — 119° C[1]) begonnen. Schon nach 1 Stunde war das Glyzerin im Manometer deutlich gestiegen; das Metall wies helle Anlauffarben auf. Nach 10 Stunden mussten der Röhre 36,8 ccm des entnommenen Sauerstoffs bei 26° C und 738 mm = 32,6 ccm (korrigiert) zurückgegeben werden; die Anlauffarben waren nun schon bedeutend dunkler geworden. Beim weiteren Erhitzen stieg das Glyzerin stetig, doch schien die Oxydation nun langsamer vor sich zu gehen. Die Anlauffarben des Metalls vertieften sich immer mehr. Nach 123 Stunden wurden der Kupferröhre weitere 24,7 ccm trockener Sauerstoff bei 25° C und 738 mm = 22,0 ccm (korrigiert) zugeführt. Nach 149 3/4 Stunden wurde das Manometer wieder bis zur Marke gefüllt, wozu 42,4 ccm trockener Sauerstoff bei 17,5° C und 738 mm = 38,7 ccm (korrigiert) nötig waren. Die Röhre hatte also an trockenem Sauerstoff (0°, 760 mm) erhalten: 32,6 + 22,0 + 38,7 — 46,1 = 47,2 ccm.

Dabei waren infolge der Verschiedenheit der Temperaturen bei Einstellen der Marke und beim letzten Nachfüllen 2,7 ccm mehr zugegeben worden, als der absorbierten Menge entsprach. Zur Oxydation des Kupfers waren also in 149 3/4 Stunden 44,5 ccm Sauerstoff verbraucht worden. Das Kupfer zeigte eine dunkle, schwarzrote Anlauffarbe, die nach der Stelle hin, wo nur 119° C geherrscht hatten, etwas heller wurde. Wenige Kupferteilchen, die in dem ausserhalb des Ofens befindlichen Teil der Röhre gelegen waren, wo nur eine Temperatur von etwa 50° geherrscht hatte, hatten ihre ursprüngliche, glänzend rote Farbe vollständig beibehalten; sie schienen nicht angegriffen zu sein. — Um einem etwaigen Einwurf zu begegnen, das Kupfer sei deshalb zuletzt vom Sauerstoff

[1]) Diese Zahlen bezeichnen also den Durchschnittswert in der Mitte und aussen. Vgl. pag. 17.

weniger angegriffen worden, weil derselbe infolge des mehrmaligen Nachfüllens vielleicht mit Luft verdünnt worden war, wurde die Röhre nun nochmals vollständig leergepumpt und aufs neue mit reinem trockenen Sauerstoff gefüllt. Dabei wurde gleichzeitig der Kubikinhalt der Röhre kontrolliert. Dann wurden bei 20° C und 735 mm Druck 28,6 ccm Sauerstoff = 25,8 ccm (korrigiert) entnommen und das Erhitzen auf 140° — 115° C fortgesetzt. Der Sauerstoff wurde weiter verbraucht, wenn auch langsamer als bisher, so doch stetig. Nach 114¼ stündigem Erhitzen wurden dem Manometer 15,4 ccm bei 17° C und 735 mm = 14,0 ccm (korrigiert) Sauerstoff zurückgegeben. Das Metall war nun ziemlich gleichmässig schwärzlich-dunkelrot. Nach weiteren 331 Stunden wurden in die Kupferröhre bei 11° und 735 mm Bstd. 33,4 ccm trockener Sauerstoff = 31,1 ccm (korrigiert) übergeführt, so dass das Glyzerin im Manometer wieder an der Marke stand. In 445¼ Stunden waren also absorbiert worden: 31,1 + 14,0 — 25,8 — 3,1 (Temperaturdifferenz) = 16,2 ccm trockener Sauerstoff (korrigiert). Insgesamt waren nunmehr 60,7 ccm trockener Sauerstoff verbraucht. Das Glyzerien stieg zuletzt sehr langsam. Die Farbe des Kupfers hatte sich kaum weiter verändert.

Da die Röhre nun wohl infolge Entglasung durch das lange Erhitzen gesprungen war, musste das Kupfer in eine neue Glasröhre gegeben werden. Dabei zeigte sich, dass dasselbe bei der Oxydation etwas zusammengesintert war, so dass man die ganze Masse aus der Röhre nehmen konnte, ohne dass sie zerfiel. Erst beim Berühren mit einem Glasstab war dies der Fall; die ganze Masse war sehr mürbe und liess sich durch den Glasstab in bedeutend kleinere Teilchen zerstossen, als früher vorhanden gewesen waren.

In die neue Röhre wurden 88,7 ccm trockener Sauerstoff bei 19° C und 734 mm = 80,1 ccm (korrigiert) gegeben. Vor dem Erhitzen wurden dann der Röhre 27,9 ccm Sauerstoff bei 19,5° C und 734 mm = 25,2 ccm (korrigiert) entnommen. Der Ofen wurde diesmal auf 158,5 — 129,5° C erhitzt. Nach 392¾ Stunden wurden dem Manometer 28,6 ccm trockener Sauerstoff bei 19,5° C und 749 mm = 26,3 ccm (korrigiert) zurückgegeben. Nach weiteren 116 Stunden wurde das Manometer wieder bis zur Marke gefüllt, wozu 25,9 ccm Sauerstoff bei 19,5° C und 745 mm = 23,7 ccm

(korrigiert) nötig waren. Hiebei waren infolge der Barometerstandsdifferenz 1,3 ccm trockener Sauerstoff mehr zugegeben worden als absorbiert worden waren. In 508 3/4 Stunden waren demnach vom Kupfer verbraucht worden.

26,3 + 23,7 — 25,2 — 1,3 = 23,5 ccm trockener Sauerstoff. Diese Vergrösserung der Sauerstoffabsorption gegenüber dem vorhergehenden Versuchsabschnitt ist darauf zurückzuführen, dass beim Überfüllen des Kupfers aus der zerbrochenen in die neue Röhre das Metall sehr zerbröckelt wurde und infolgedessen neue Kupferflächen der Oxydation darbot. Das Metall war nun gleichmässig schwärzlich-dunkelrot. Insgesamt waren in 1103 3/4 Stunden 84,2 ccm Sauerstoff (korrigiert) absorbiert worden. Der Versuch wurde nun abgebrochen.

Die bisher gefundenen Zahlen vereinigt nachstehende Tabelle.

Zeit		Mittlere Temperatur		Absorbiert			Bemerkungen
Std.	Diff.	am Ende der Röhre	in der Mitte der Röhre	ccm reduziert	Diff.	ccm in 100 Stunden	Farbe
149 3/4	149 3/4	119°	144°C	44,5	44,5	29,7	Dunkel schwarzrot
595	445 1/4	115°	140°	60,7	16,2	3,6	Gleichmässig schwärzlich-dunkelrot
1103 3/4	508 3/4	129,5°	158,5°	84,2	23,5	4,6	

Die Resultate sind in Kurve I graphisch dargestellt.

Parallelversuch II. (Dasselbe Kupfer; feuchter Sauerstoff.)

In einer Röhre wurden 49,2162 g reines geraspeltes Kupfer eingewogen; dann wurde sie mit 68,7 ccm feuchtem Sauerstoff bei 17°C und 738 mm Barometerstand (m. B. von Erlangen) = 61,6 ccm (bei 0° und 760 mm, ohne Feuchtigkeit) gefüllt. Nachdem der Röhre hierauf noch 25,5 ccm feuchter Sauerstoff bei 735 mm und 22°C = 22,2 ccm (korrigiert) entnommen worden waren, wurde der jetzige Stand des Wassers im Manometer markiert, und zunächst das Verhalten bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet. Nach 37 Tagen war das Wasser im Manometer noch nicht gestiegen, auch die Farbe des Kupfers war unverändert. Es scheint also auch feuchter Sauerstoff auf Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur nicht oder nur in ganz geringem Masse zu wirken.

Dann wurde mit dem Erhitzen auf 133°—110°C begonnen. Schon nach 10 Stunden war ein deutliches Steigen des Wassers

im Manometer bemerkbar. Das Kupfer zeigte nun rötliche Anlauffarben; nach 30 Stunden wies es weissliche, rote und violette, nach 50 stündigem Erhitzen noch buntere Anlauffarben auf, da nun ausserdem noch messinggelbe und bläuliche Töne auftraten. Die Sauerstoffabsorption nahm weiterhin zu, so dass nach $194^1/_4$ stündigem Erhitzen der Röhre 32,3 ccm feuchter Sauerstoff bei 15° C und 735 mm zurückgegeben werden mussten = 29,1 ccm (korrigiert). Das Metall war nun grösstenteils schwärzlich-dunkelrot geworden. Dann wurde das Erhitzen auf 141°—116° C fortgesetzt. Nach $136^3/_4$ Stunden wurde das Manometer wieder bis zur Marke in seinem untern Teile gefüllt, wozu 38,6 ccm feuchter Sauerstoff bei 11° C und 735 mm = 35,4 ccm (korrigiert) nötig waren. Es waren also nach insgesamt 331 Stunden: 29,1 + 35,4 — 22,2 — 3,6 (Temperaturdiff.) = 38,7 ccm (korrigiert) feuchter Sauerstoff verbraucht worden. Die Farbe des Kupfers hatte sich kaum weiter verändert. Die Röhre wurde nun leergepumpt und von neuem mit feuchtem Sauerstoff gefüllt. Dabei wurde ihr Inhalt kontrolliert. Nachdem sie dann wieder mit dem Manometer verbunden und in den Ofen gebracht war, wurden ihr bei 19° C und 734 mm 27,2 ccm feuchter Sauerstoff = 24,0 ccm (korrigiert) entnommen. Nach $392^3/_4$ stündigem Erhitzen auf 157° — 128° C erhielt die Röhre bei 20,5° und 749 mm 19,4 ccm Sauerstoff = 17,4 ccm (korrigiert). Das Metall war nun ziemlich gleichmässig schwärzlich-dunkelrot. Schliesslich wurde noch 116 Stunden auf 161,5° — 131° C erhitzt; dann wurde wieder bis zur Marke gefüllt. Die Röhre erhielt bei 19° C und 745 mm 27,3 ccm Sauerstoff = 24,5 ccm (korrigiert). In $508^3/_4$ Stunden waren also:

17,4 + 24,5 — 24,0 — 1,3 (Bar.-Korr.) = 16,6 ccm feuchter Sauerstoff absorbiert worden. Die gesamte, vom Kupfer II in $839^3/_4$ Stunden verbrauchte Menge Sauerstoff betrug also 55,3 ccm. Die Farbe des Metalls hatte sich zuletzt nicht mehr weiter verändert.

Zeit		Mittlere Temperatur		Absorbiert			Bemerkungen
Std.	Diff.	in der Mitte der Röhre	am Ende Röhre	ccm reduziert	Diff.	ccm in 100 Stunden	Farbe
331	331	136°	112,5°	38,7	38,7	11,7	Grösstenteils schwärzlich-dunkelrot, dann heller, zuletzt wenig bunte Anlauffarben
$839^8/_4$	$508^3/_4$	158,5°	129,5°	55,3	16,6	3,3	Schwärzlich-dunkelrot, gegen Ende wenig heller

Die graphische Darstellung der Resultate gibt Kurve II.

Aus beiden Versuchen geht hervor, dass die Absorption mit der Zeit und der Temperatur zunimmt, aber im feuchten Rohre langsamer verläuft als im trocknen. Nach 600 Stunden sind vom trockenen Sauerstoff 60 ccm ca., vom feuchten nur 50 ccm ca. verbraucht worden.

Die beiden folgenden Versuche dienten einerseits zur Bestätigung dieser Befunde, andererseits zur Beobachtung des Verhaltens des Metalls gegen Sauerstoff bei höherer Temperatur. — Die einzelnen Stadien der weiteren Versuche verliefen analog den beiden eben beschriebenen, so dass ich dieselben von nun ab kurz in Tabellenform zusammenfasse.

Versuch III. (Kupferspähne; trockener Sauerstoff.)

55,6088 g von demselben Kupfer wurden nach $2\,^1/_2$ stündiger Reduktion im Wasserstoffstrom bei 250° C mit trockenem Sauerstoff behandelt. Die Röhre erhielt 75,3 ccm trockenen Sauerstoff. Schon nach kurzem Erhitzen stieg die Flüssigkeit in den Manometern; das Metall zeigte nach wenigen Stunden Anlauffarben, die weiterhin wie bei früheren Versuchen immer dunkler wurden.

Die nachstehende Tabelle enthält, wie eben bemerkt, die sämtlichen Versuchszahlen.

Zeit		Mittlere Temperatur		Absorbiert			Farbe	Bemerkungen
Std.	Diff.	in der Mitte der Röhre	am Ende der Röhre	ccm reduziert	Diff.	ccm in 100 Std.		
508 3/4	508 3/4	158,5°	129,5°	55,5	55,5	10,9	Ziemlich gleichmässig schwärzlich-dunkelrot gegen Ende wenig heller.	Nach 508 3/4 Std. wurde die Röhre evacuiert u. von neuem mit Sauerstoff gefüllt.
697 3/4	189	164,5°	130°	63,8	8,3	4,4	Kaum verändert	Nach 1029 3/4 Std. abermals neue Füllung d Röhre.
811 3/4	114	159,5°	128,5°	66,4	2,6	2,3		
1029 3/4	218	165°	132°	71,0	4,6	2,1		
1078 3/4	49	237°	157,5°	82,4	[11,4*]	23,3	Schwarz, gegen Ende schwärzl.-dunkelrot	*) Vollständig genaue Bestimmung der absorbierten Menge hier infolge Undichtigkeit des Manometers nicht möglich; Fehler nur klein.
1193 3/4	115	240,5°	162°	105,5	23,1	20,1		
1312	118 1/4	242°	163,5°	128,9	23,4	19,8	Schwarz	
1479 3/4	167 3/4	237°	155°	149,3	20,4	12,1	Schwarz, zur Hälfe etwas zusammengesintert	

Graphische Darstellung der Resultate in Kurve III.

Parallelversuch IV. (Dasselbe Kupfer; feuchter Sauerstoff.)

Dieser Versuch wurde unter gleichen Bedingungen wie Versuch III, doch mit feuchtem Sauerstoff gemacht. 55,3666 g ge-

raspeltes Kupfer wurden in eine Röhre gegeben und mit Wasserstoff reduziert. In die Röhre wurden dann 83,5 ccm feuchter Sauerstoff eingefüllt. Nach dem Erhitzen stieg das Wasser sofort; das Kupfer zeigte wie bei Versuch III sehr bald Anlauffarben und färbte sich weiterhin immer dunkler.

Zeit		Mittlere Temperatur		Absorbiert			Farbe	Bemerkungen
Std.	Diff.	in der Mitte der Röhre	am Ende Röhre	ccm reduziert	Diff.	ccm in 100 Std.		
508 3/4	508 3/4	158,5°	129,5°	45,9	45,9	9,0	Schwärzlich-dunkelrot, gegen Ende heller werdend.	Nach 508 3/4 Std. wurde d. Röhre wieder frisch gefüllt.
697 3/4	189	164,5°	130°	53,7	7,8	4,1		
811 3/4	114	159,5°	128,5°	58,7	5,0	4,4	Kaum verändert	Desgleichen nach 1029 3/4 Stunden.
1029 3/4	218	165°	132°	63,4	4,7	2,2		
1078 3/4	49	237°	157,5°	75,9	12,5	25,5		
1193 3/4	115	240,5°	162°	105,1	29,2	25,4	Schwarz, gegen beide Enden schwärzlich-dunkelrot.	
1312	118 1/4	242°	163,5°	125,1	[20*]	16,9		*) Nicht ganz genau infolge Undichtigkeit der Apparatur.
1479 3/4	167 3/4	237°	155°	160,3	35,2	21,0	Schwarz, gegen das zugeschmolz. Ende sehr wenig tiefdunkelrot-schwarz.	

Graphische Darstellung der Resultate in Kurve IV.

Die beiden Kontrollversuche ergaben in ihrem ersten Teil eine vollkommene Bestätigung der beiden früheren. Ja die Zahlen stimmen für 600 Stunden mit 50 bezw. 60 ccm genau überein, was aber mehr als freundlicher Zufall angesehen werden mag. Bei weiterer gleicher Behandlung bis 1029 3/4 Stunden nimmt die Absorption stetig zu, wie die zugehörigen Kurven zeigen. Dabei bleibt die feuchte Röhre stets hinter der trockenen zurück, was die Endzahlen 63,4 : 71,0 ccm beweisen. Mit der Erhitzung auf 240° C ca aber ändert sich der Charakter der Erscheinung vollkommen. Die Zahlen wachsen ungemein stark an und der neue Kurventeil ist fast geradlinig. Jetzt ist aber plötzlich die feuchte Röhre der trockenen voraus; nach 1479 3/4 Stunden sind an feuchtem Sauerstoff 160,3, an trockenem 149,3 ccm verbraucht. Die Absorption in der feuchten Röhre betrug also um ca. 20 ccm mehr.

Dies zeigt deutlich, dass zwischen 165° und 240° eine Temperatur liegt, bei der eine sehr wesentliche Änderung auftritt.

Um das Verhalten bei dieser erhöhten Temperatur genauer kennen zu lernen, wurden die folgenden 4 Versuche ausgeführt, von denen 2 bei 240° C, 2 bei 300° gemacht wurden. Diese Versuche sollten gleichzeitig dazu dienen, die absorbierte Menge zur Oberfläche des Kupfers in Beziehung zu setzen. Daher wurden die Röhren mit Elektrolytkupfer von bekannter Oberfläche, nämlich zwei mit Draht und zwei mit Blechen beschickt. Zugleich konnte dadurch erkannt werden, ob die Oberflächenbeschaffenheit: geschnitten (Spähne), gewalzt (Blech) und gezogen (Draht) von Einfluss sei.

Hier mag bemerkt werden, dass die Resultate der 4 ersten Versuche und des Versuches IX mit einander vergleichbar sind, da bei diesen stets die gleiche Menge von demselben geraspelten Kupfer verwendet wurde. Ebenso sind die Versuche V—VIII unter einander vergleichbar, da bei ihnen die Oberfläche bekannt ist. Bei der Vergleichung der ersten mit der zweiten Gruppe aber muss die Verschiedenheit des Materials und der Oberfläche berücksichtigt werden.

Versuch V. (Kupferdraht, trockener Sauerstoff.)

52,0230 g Kupferdraht von 505,3 m Länge und 0,11 mm Durchmesser, deren Oberfläche also 1746 qcm betrug, wurden zu einer etwa 20 cm langen Schleife gebunden und nach dem Auswaschen mit absolutem Alkohol, Essigsäure und absolutem Alkohol in eine Röhre gebracht. Letztere wurde darauf mit 98,6 ccm trockenem Sauerstoff gefüllt. Schon nach mehrstündigem Erhitzen verschwand die schöne metallglänzend-hellrote Farbe des Metalls; der Draht wies sehr bald dunkle Anlauffarben auf und war nach 28 Stunden bereits ziemlich gleichmässig schwarz. Die Flüssigkeit im Manometer stieg so rasch, dass schon nach $7^3/_4$ Stunden Sauerstoff nachgefüllt werden musste.

Zeit		Mittlere Temperatur		Absorbiert					Bemerkungen
Std.	Diff.	in der Mitte der Röhre	am Ende der Röhre	ccm reduziert	Diff.	ccm pro 100 qcm Oberfl.	Diff.	ccm pro 100 qcm Oberfl. in 100 Stund.	Farbe
49	49	237°	157,5°	75,6	75,6	4,3	4,3	8,8	Ziemlich gleichmässig schwarz
164	115	240,5°	162°	154,5	78,9	8,8	4,5	3,9	
$282^1/_4$	$118^1/_4$	242°	$163,5^0$	233,2	78,7	13,3	4,5	3,8	Schwarz
450	$167^3/_4$	237°	155°	354,0	120,8	20,2	6,9	4,1	

Graphische Darstellung der Resultate in Kurve V.

Parallelversuch VI. (Derselbe Draht; feuchter Sauerstoff.)

Der Versuch entspricht genau dem vorhergehenden, doch ist hier feuchter Sauerstoff verwendet. Nach dem Auswaschen mit Alkohol, Essigsäure und Alkohol wurden 51,9878 g Kupferdraht von 505,0 m Länge und 0,11 mm Durchmesser, also 1745 qcm Oberfläche, zu einer 20 cm langen Schleife gebunden und dann in eine Röhre eingeschlossen. Diese wurde hierauf mit 90,5 ccm feuchtem Sauerstoff gefüllt. Die Sauerstoffabsorption war sofort nach dem Erhitzen äusserst stark, so dass schon nach $6^{3}/_{4}$ Stunden Sauerstoff nachgefüllt werden musste. Infolgedessen zeigte auch das Metall schon nach 5 Stunden dunkle schwärzliche Anlauffarben; bereits nach 28 Stunden war der Draht schwarz.

Zeit		Mittlere Temperatur		Absorbiert					Bemerkungen
Std.	Diff.	in der Mitte	am Ende der Röhre	ccm reduziert	Diff.	ccm pro 100 qcm Oberfl.	Diff.	ccm pro 100 qcm Oberfl. in 100 Stund.	Farbe
49	49	237°	157,5°	90,4	90,4	5,2	5,2	10,6	Schwarz
164	115	240.5°	162°	175,0	84,6	10,1	4,9	4.3	
$282^{1}/_{4}$	$118^{1}/_{4}$	242°	163,5°	291,5	116,5	16,8	6,7	5,7	
450	$167^{3}/_{4}$	237°	155°	456,9	165,4	26,3	9,5	5,7	

Graphische Darstellung der Resultate in Kurve VI.

Die beiden Versuche bestätigen den zweiten Teil der vorhergehenden. Der trockene Sauerstoff wirkt bei dieser erhöhten Temperatur schwächer als der feuchte. Die Oxydation geht sehr schnell vor sich: wie bei Versuch III und IV verlaufen die Kurven sehr steil. Die kleinen Knicke in den Kurven rühren sicherlich davon her, dass beim Erkalten das Kupferoxyd Risse bekam, und so neue Metallflächen der Oxydation zugänglich wurden.

Die folgenden Versuche wurden, wie schon erwähnt, mit Blech, und zwar bei wiederum erhöhter Temperatur, vorgenommen.

Versuch VII. (Kupferblech; trockener Sauerstoff.)

Nach dem Auswaschen mit Alkohol, Essigsäure, Alkohol wurden 49,70 g elektrolytisch dargestelltes Kupferblech von 0,09 mm Dicke und 1254 qcm Oberfläche in eine Röhre so eingeschlossen, dass möglichst die ganze Oberfläche dem Sauerstoff zugänglich war. Dann wurden in die Röhre 96,1 ccm trockener Sauerstoff gegeben.

Das Glyzerin im Manometer begann bald nach dem Erhitzen sichtlich zu steigen; das Metall färbte sich schon nach 5 Stunden rötlich, dunkelblau und messingfarben, nach 28 Stunden war der in der Mitte der Röhre befindliche Teil schon schwarz, im übrigen traten verschiedene Anlauffarben auf.

Zeit		Mittlere Temperatur		Absorbiert					Farbe
Std.	Diff.	In der Mitte der Röhre	am Ende der Röhre	ccm reduziert	Diff.	ccm pro 100 qcm Oberfl.	Diff.	ccm pro 100 qcm Oberfl. in 100 Stund.	
49	49	297°	157°	31,7	31,7	2,5	2,5	5,1	Gegen Ende gelbe u. dunkelrote Anlauffarben, immer dunkl. werdend. Mitte schwarz, gegen Ende wieder dunkelrot.
164	115	300,5°	162°	84,5	52,8	6,7	4,2	3,7	Schwarz, gegen beide Enden schwärzlich-dunkelrot.
282¼	118¼	302°	163,5°	125,1	40,6	9,9	3,2	2,7	Wenig verändert.
450	167¾	297°	155°	164,4	39,3	13,0	3,1	1,8	Gegen beide Enden der Röhre (160—220°) schwärzlich - dunkelrot; sonst schwarz; an d. Stellen grösster Hitze (270—300°) Kupferoxyd abgesprungen.

Bemerkungen: Nach 282¼ Stunden hatte sich beim Erkalten etwas schwarzes Kupferoxyd abgeblättert; darunter war wieder die schöne rote Farbe des Kupfers zum Vorschein gekommen.

Graphische Darstellung der Resultate in Kurve VII.

Parallelversuch VIII. (Dasselbe Blech; feuchter Sauerstoff)

49,99 g durch Alkohol, Essigsäure und Alkohol gereinigtes Kupferblech von 1200 qcm Oberfläche und 0,09 mm Dicke wurden in eine Röhre eingeschlossen, die dann mit 92,9 ccm feuchtem Sauerstoff gefüllt wurde. Obwohl die Versuchsbedingungen im übrigen die gleichen wie bei Versuch VII waren, erfolgte die Sauerstoffabsorption bedeutend schneller und stärker. Sofort nach dem Erhitzen stieg die Flüssigkeit im Manometer. Das Metall zeigte schon nach 5 Stunden rötliche, dunkelblaue und messingfarbene Anlauffarben und war bereits nach 28 Stunden in der Mitte schwarz. Nach 45 Stunden war es noch dunkler geworden und wies nun an den Enden gelbe und dunkelrote Anlauffarben auf, die nach der Mitte zu rasch in Schwarz übergingen.

Zeit		Mittlere Temperatur		Absorbiert					Farbe
Std.	Diff.	In der Mitte der Röhre	am Ende der Röhre	ccm reduziert	Diff.	ccm pro 100 qcm Oberfl.	Diff.	ccm pro 100 qcm Oberfl. in 10 Stund.	
49	49	297°	157°	87,0	87,0	7,3	7,3	14,9	Gegen Ende gelbe u. dunkelrote Anlauffarben, immer dunkl. werdend. Mitte schwarz, gegen Ende wieder dunkelrot.
164	115	300,5°	162°	208 9	121,9	17,5	10,2	8,9	Schwarz, gegen Ende schwärzlich-dunkelrot.
282¼	118¼	302°	163,5°	385,2	176,3	32,2	14,7	12,5	Kaum verändert.
450	167¾	297°	155°	617,9	232,7	51,6	19,4	11,5	Gegen das zugeschmolzene Ende schwärzlich-dunkelrot (160—220°C), sonst schwarz; in d. Mitte Kupferoxyd abgeblättert, mehr als bei Vers. VII (270—300°)

Bemerkungen: Nach 282¼ Stunden war beim Erkalten in der Mitte Kupferoxyd abgesprungen und darunter schön rotes Kupfer sichtbar geworden.

Graphische Darstellung der Resultate in Kurve VIII.

Die Versuche mit dem Kupferblech, welche, wie erwähnt, unter genau gleichen Bedingungen ausgeführt wurden, zeigen eine auffallende Verschiedenheit der Wirkungen des feuchten und trockenen Sauerstoffs. Während bei dem Versuch mit feuchtem Sauerstoff die weitere Erhöhung der Temperatur eine abermalige, ganz frappante Steigerung der Oxydation zur Folge hatte, war der trockene Sauerstoff merkwürdigerweise sogar in seiner Oxydationswirkung gegen den Versuch V zurückgeblieben. Bei Versuch VIII setzte die Oxydation, wie aus den Kurvenknicken ersichtlich ist, nach dem Erkalten stets mit bedeutend grösserer Heftigkeit wieder ein als vorher, was wohl auf die Bildung von Rissen bei der Abkühlung zurückzuführen ist. Bei Versuch VII dagegen verlief die Oxydation regelmässig. Der Grund dafür, dass bei den Versuchen mit Draht trockener und feuchter Sauerstoff so geringen Unterschied in ihrer Wirkung zeigen, liegt wohl darin, dass vom Draht wenig Kupferoxyd abblättert, da dort gleichmässige Spannung vorhanden ist. Beim Blech dagegen springt, wie direkt beobachtet werden konnte, ziemlich viel Kupferoxyd ab. Die Rissbildung scheint von der Feuchtigkeit sehr befördert zu werden.

Zum Nachweis, ob Verdünnung des Sauerstoffs Verzögerung der Oxydation bewirke, wurde noch folgender Versuch durchgeführt.

Versuch IX. (Geraspeltes Kupfer; gereinigte Luft.)

50,5827 g gereinigtes, geraspeltes Kupfer, wie es zu den Versuchen I—IV verwendet worden war, wurden in eine Röhre eingeschlossen. Dieselbe wurde dann mit 94,2 ccm durch Natronkalk von Kohlensäure befreiter, durch Chlorcalicum und Schwefelsäure getrockneter Luft gefüllt. Nach dem Erhitzen begann die Flüssigkeit im Manometer deutlich zu steigen; schon nach 26 Stunden musste trockener Sauerstoff nachgefüllt werden. Die Menge des Stickstoffs blieb während des Versuches dieselbe, der verbrauchte Sauerstoff wurde jedesmal ersetzt.

Zeit		Mittlere Temperatur		Absorbiert			Bemerkungen
Std.	Diff.	am Ende der Röhre	in der Mitte der Röhre	ccm reduziert	Diff.	ccm in 100 Stunden	Farbe
120	120	146°	116°	40,4	40,4	33,7	Zur Hälfte rotschwarz, heller werdend, zuletzt hellrote und grünliche Anlauffarben.
239¼	119¼	142°	112°	56,2	15,8	13,3	Zur Hälfte schwarz, dann rotschwarz, heller werdend, zuletzt grün.
355¼	116	145°	115°	73,7	17,5	15,1	⅔ schwarz, dann dunkelrotschwarz, heller werdend, zuletzt grünlich (120° C).

Graphische Darstellung der Resultate in Kurve IX.

Der Versuch zeigt, dass die Verdünnung des Sauerstoffs, die in unserm Fall sogar 80% beträgt, keinen Einfluss auf die Oxydationswirkung ausübt. Vergl. Resultate der Versuche III und I.

2. Versuche mit Zinn.

Das Kupfer hat chemisch einen typischen Metallcharakter und ist der Spannungsreihe nach ein edles Metall. Sehr nahe steht ihm dort das Zinn, das aber chemisch schon metalloïde Eigenschaften aufweist. Daher wurden mit ihm die weiteren Versuche vorgenommen.

Versuch X. (Vorversuch: Geraspeltes Zinn; 264 Stunden trockener, dann feuchter Sauerstoff.)

38,727 g geraspeltes Zinn wurden in eine Röhre eingeschlossen und 1¼ Stunden bei 190° C im Wasserstoffstrom reduziert; dann wurde die Röhre mit 66,1 ccm trockenem Sauerstoff gefüllt. Nach

30 Stunden war das Metall vom Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, auch nach 20stündigem Erhitzen auf 145° -120° C liess sich nicht die geringste Absorption von Sauerstoff bemerken. Erst nach 30 Stunden schien eine solche in ganz unbedeutendem Masse eingetreten zu sein. Während die Farbe des Metalls zunächst noch unverändert gewesen war, zeigten sich nun geringe Anlauffarben, die beim weiteren Erhitzen deutlicher hervortraten. Nach 149¾ Stunden wies das Zinn blauschwarze, teilweise rötliche Anlauffarben auf, die nach dem Ende der Röhre zu heller wurden. An den Stellen, wo eine Temperatur von ca 120° C geherrscht hatte, war die ursprüngliche silberweiss-metallglänzende Farbe des Zinns unverändert geblieben.

Zeit		Mittlere Temperatur		Absorbiert			Farbe	Bemerkungen
Std.	Diff.	in der Mitte der	am Ende Röhre	ccm reduziert	Diff.	ccm in 100 Std.		
149¾	149¾	144°	119°	0,6	0,6	0,4	Blauschwarze, z. T. rötliche Anlauff., am Ende unverändert.	*) Die Zahl war diesmal nicht unbedingt genau feststellbar, doch betrug sie nicht mehr als 0,5.
264	114¼	146°	121°	1,1	[0,5*]	0,4	Ziemlich gleichmässig blauschwarz; a. Ende unverändert.	

Nun wurde der Sauerstoff der Röhre angefeuchtet und auch das Manometer mit feuchtem Sauerstoff gefüllt.

595	331	137°	113°	9,5	8,4	2,5	Hellblaue, violette und rötliche Anlauffarben; Ende (113°) wenig unverändert.	Nach 595 Stund. wurde die Röhre leergepumpt und von neuem mit feuchtem Sauerstoff gefüllt
1103¾	508¾	158,5°	129,5°	33,4	23,9	4,7	Kleiner Teil dunkelblau, sonst dunkelgraue, zusammengesinterte Masse	
1292¾	189	164,5°	130°	36,9	3,5	1,9	Kaum verändert.	Desgleichen nach 1103¾ Stunden.
1406¾	114	159,5°	128,5°	38,6	1,7	1,5		
1624¾	218	165°	132°	40,5	1,9	0,9	Fast vollständig graue Masse. ⅛ ursprüngliche Struktur mit blauen Anlauff.	

Graphische Darstellung der Resultate in Kurve X.

Der Versuch zeigt, dass Zinn umgekehrt wie Kupfer vom feuchtem Sauerstoff von Anfang an stärker angegriffen wird als vom trockenen. Bei 140° C ist die Sauerstoffabsortion nur gering, mit

der Erhöhung der Temperatur um 20° C tritt eine wesentliche Steigerung der Oxydation ein. Besonders bemerkenswert ist das Zusammensintern und Grauwerden der Masse. Es scheint, als ob sich hiebei Zinndioxyd bildet.

Zur Kontrolle und genauen Vergleichung wurde nun ein Versuch mit trockenem und einer mit feuchtem Sauerstoff aufgestellt. Bei diesen Versuchen wurde sofort auf 160° C erhitzt.

Versuch XI. (Geraspeltes. Zinn; trockener Sauerstoff.)

In eine Röhre wurden 50,3013 g geraspeltes Zinn eingeschlossen. Dann wurde das Metall bei 160° 10 Stunden lang durch reinen Wasserstoff reduziert, worauf es merkwürdigerweise geringe Anlauffarben aufwies. Nachdem sodann die Röhre mit 85,0 ccm trockenem Sauerstoff gefüllt war, wurde mit dem Erhitzen begonnen. Die Flüssigkeit im Manometer stieg bald, aber langsam; allmählich zeigten sich Anlauffarben. Nach 277 1/2 Stunden war schon ein geringer Teil des Metalls zu einer grauen, glanzlosen Masse zusammengesintert, während im übrigen blaue, graue und rötliche Anlauffarben sichtbar waren; an der Stelle, wo ca. 140° C geherrscht hatten, war die Farbe des Zinns unverändert geblieben.

Zeit		Mittlere Temperatur		Absorbiert			Farbe	Bemerkungen
Std.	Diff.	in der Mitte der Röhre	am Ende	ccm reduziert	Diff.	ccm in 100 Std.		
393 1/2	393 1/2	160°	130°	9,9	9,9	2,5	Gegen Ende unverändert, dann rötliche u. blaue Anlauffarben, die weiterhin dunkelblau wurden. 1/3 graue zusammengesinterte Masse.	Nach 393 1/2 Std. wurde die Röhre mit frischem trockenem Sauerstoff gefüllt.
582 1/2	189	164,5°	130°	23,1	13,2	7,0	Weiter zusammengesintert.	Ebenso nach 914 1/2 Stunden.
696 1/2	114	159,5°	128,5°	28,9	5,8	5,1		
914 1/2	218	165°	132°	37,2	8,3	3,6	3/4 graue Masse, 1/4 Anlauffarben	
963 1/2	49	157°	127°	38,8	1,6	3,3	Weiter zusammengesintert.	
1078 1/2	115	164°	134°	42,4	3,6	3,1		
1364 1/2	286	162°	132°	53,1	10,7	3,7	Ziemlich vollst. zusammengesint. schmutzig-graue Masse; gegen das eine Ende wenig unverändertes Zinn mit blauen Anlauff. (140° C.)	

Graphische Darstellung der Resultate in Kurve XI.

Parallelversuch XII. (Dasselbe Zinn; feuchter Sauerstoff.)

Unter genau gleichen Versuchsbedingungen wurde nun das Verhalten von Zinn gegen feuchten Sauerstoff studiert. 49,7843 g geraspeltes Zinn wurden in einer Röhre bei 160° C 10 Stunden lang durch reinen Wasserstoff reduziert, was merkwürdigerweise wie oben geringes Anlaufen des Metalls zur Folge hatte. Dann wurden in die Röhre 87,0 ccm feuchter Sauerstoff eingefüllt. Nach 277 $^1/_2$ stündigem Erhitzen bildete das Zinn zur Hälfte eine blaugraue, zusammengesinterte Masse, während die andere Hälfte rötliche und blaue Anlauffarben aufwies, die gegen die Mitte zu dunkler wurden.

Zeit		Mittlere Temperatur		Absorbiert			Farbe	Bemerkungen
Std.	Diff.	In der Mitte der Röhre	am Ende der Röhre	ccm reduziert	Diff.	ccm in 100 Std.		
393 $^1/_2$	393 $^1/_2$	160°	130°	16,6	16,6	4,2	Rötliche u. blaue Anlauffarben, die weiterhin dunkl. wurden; z. Hälfte blaugraue, zusammengesinterte Masse.	Nach 393 $^1/_2$ Std. wurde die Röhre mit feuchtem Sauerstoff frisch gefüllt.
582 $^1/_2$	189	164,5°	130°	29,2	12,6	6.7	Weiter zusammengesintert.	
696 $^1/_2$	114	159,5°	128,5°	35,4	6,2	5,4		Ebenso nach 914 $^1/_2$ Stunden.
914 $^1/_2$	218	165°	132°	45,6	10,2	4,7	Fast vollständig graue Masse.	
963 $^1/_2$	49	157°	127°	47,0	1,4	2,9	Weiter zusammengesintert.	
1078 $^1/_2$	115	164°	134°	49,8	2,8	2,4		
1364 $^1/_2$	286	162°	132°	57,8	8,0	2,8	Ziemlich vollst. zusammengesint. schmutzig-graue Masse.	

Graphische Darstellung der Resultate in Kurve XII.

Der feuchte Sauerstoff wirkt also auf Zinn stärker als der trockene. Bei 140° C wird Zinn noch sehr schwach angegriffen, besonders vom trockenen Sauerstoff, bedeutend stärker bei etwa 160°. Zwischen diesen beiden Temperaturen scheint der Punkt zu liegen, bei dem die Masse zusammensintert und so dem Sauerstoff neue Angriffsflächen bietet. Die Knicke der Kurve deuten diesen Punkt an. Ebenso scheint auch das Steigen der Kurve nach 1078 $^1/_2$ Stunden durch ein weiteres Zusammensintern bewirkt zu sein.

Bei noch höherer Temperatur wurde die Einwirkung von Sauerstoff auf Zinn nicht mehr studiert, da man sich sonst dem Schmelzpunkt zu sehr genähert hätte.

Beim Zinn geht also die Absorption — besonders in den Anfangsstadien — bedeutend langsamer vor sich als beim Kupfer, so dass es aussieht, als ob es passiver gegen Sauerstoff wäre als dieses.

3. Versuche mit Zink.

Den vorigen Metallen wurde das Zink als das unedelste in der Spannungsreihe, aber mit ausgesprochenem Metallcharakter angeschlossen. Da die Spannungsreihe der Verwandtschaft zum Sauerstoff proportional ist, wurde hier eine besonders kräftige Wirkung erwartet. Der Versuch verlief aber zuerst ganz anders.

Versuch XIII. (Vorversuch: Geraspeltes Zink; 264 Stunden trockener, dann feuchter Sauerstoff.)

18,9846 g geraspeltes Zink, die ungefähr den gleichen Raum einnahmen wie 50 g geraspeltes Kupfer, wurden in eine Röhre eingeschlossen und bei 190 ° ca. $1^1/_4$ Stunden im Wasserstoffstrom reduziert. Dann wurde die Röhre mit 84,2 ccm trockenem Sauerstoff gefüllt und mit einem trockenen Sauerstoff enthaltenden Manometer versehen. Bei gewöhnlicher Temperatur wurde das Metall in 4×24 Stunden vom Sauerstoff nicht angegriffen; seine Farbe blieb unverändert.

Auch nach 264 stündigem Erhitzen auf 145 °—120 ° C war absolut kein Sauerstoff absorbiert worden; das Zink hatte seinen Metallglanz unverändert beibehalten.

Daraufhin wurde der Sauerstoff in der Röhre angefeuchtet und ein mit feuchtem Sauerstoff gefülltes Manometer vorgelegt. Auch jetzt war nach 331 stündigem Erhitzen auf 137 °—113 ° C keine Sauerstoffabsorption eingetreten; die Farbe des Zinks hatte sich immer noch nicht verändert. Nachdem dann die Röhre mit frischem feuchten Sauerstoff gefüllt war, wurde die Temperatur auf 160 ° C erhöht. Nun erst wurde das Zink angegriffen.

Zeit		Mittlere Temperatur		Absorbiert			Farbe	Bemerkungen
Std.	Diff.	in der Mitte der Röhre	am Ende Röhre	ccm reduziert	Diff.	ccm in 100 Std.		
264	264	145°	120°	0,0	0,0	0,0	Unverändert	Nach 264 Std. feuchter Sauerstoff.
595	331	137°	113°	0,0	0,0	0,0		Nach 595 Std., ferner nach 1103¾ Std. wurde die Röhre mit frischem Sauerstoffgefüllt.
1103¾	508¾	158,5°	129,5°	3,2	3,2	0,6	Gelbe und blauviolette Anlauffarben; gegen Ende der Röhre (130 –145° C) unverändert.	
1292¾	189	164,5°	130°	6,6	3,4	1,8	Wenig verändert	
1406¾	114	159,5°	128,5°	8,9	2,3	2,0		
1624¾	218	165°	132°	10,7	1,8	0,8	Zur Hälfte gelbe und blauviolette Anlauffarben; sonst unverändert.	

Graphische Darstellung der Resultate in Kurve XIII.

Der Versuch zeigt, dass Zink bei 140° C weder von trockenem noch von feuchtem Sauerstoff merklich angegriffen wird, dass es sich hier also gegen Sauerstoff am widerstandsfähigsten von den untersuchten Metallen verhält. Bei einer Temperatur von 160° C beginnt der Sauerstoff langsam einzuwirken.

Die beiden folgenden Versuche, die nebeneinander verliefen, dienten zur Kontrolle des Vorversuchs und geben genauere Resultate. Auch wurde bei ihnen späterhin die Temperatur noch wesentlich erhöht.

Versuch XIV. (Dasselbe Zink; trockener Sauerstoff.)

25,3200 g Zink wurden in eine Röhre eingeschlossen, die dann mit 94,6 ccm trockenem Sauerstoff gefüllt wurde. Nach 189-stündigem Erhitzen auf 164,5° – 130° C konnte keine Sauerstoffabnahme im Manometer wahrgenommen werden; erst nach weiteren 114 Stunden war dies der Fall.

Zeit		Mittlere Temperatur		Absorbiert			Farbe	Bemerkungen
Std.	Diff.	In der Mitte der Röhre	am Ende Röhre	ccm reduziert	Diff.	ccm in 100 Std.		
189	189	164,5°	130°	1,7	1,7	0,6	Unverändert.	
303	114	159,5°	128,5°					
521	218	165°	132°	2,0	0,3	0.1	Unverändert, nur der Glanz etwas vermindert.	

Nachdem die Röhre dann mit frischem Sauerstoff gefüllt war, wurde sie zunächst auf 297°—157,5° C erhitzt. Nun traten schon nach 5 Stunden gelbe, rotviolette und blaue Anlauffarben auf, zu denen nach 28 Stunden noch Grün kam.

Zeit		Mittlere Temperatur		Absorbiert			Farbe	Bemerkungen
Std.	Diff.	In der Mitte der Röhre	am Ende Röhre	ccm reduziert	Diff.	ccm in 100 Std.		
570	49	297°	157°	14,2	12,2	24,9	Gegen Ende (180°) ziemlich unverändert, dann gelbe, violette, blaue, grüne u. rote Anlauff.; zum Teil auch durcheinander.	Nach 521 Std. wurde die Röhre frisch mit Sauerstoff gefüllt.
685	115	300,5°	162°	25,4	11,2	9,7	Wenig weiter verändert, an Stellen grösster Hitze matt, ohne Glanz.	
803¼	118¼	302°	163,5°	32,7	7,3	6,2		
971	167¾	297°	155°	36,2	3,5	2,1	Unverändert (215—225°), dann gelb, violett, blau, grün, zuletzt (280—300°) schmutzigrün mit stark rotem Stich.	

Graphische Darstellung der Resultate in Kurve XIV.

Parallelversuch XV. (Dasselbe Zink; feuchter Sauerstoff.)

24,9415 g geraspeltes Zink wurden in eine Röhre eingeschlossen, die dann mit 92,9 ccm feuchtem Sauerstoff gefüllt wurde. Nach 189stündigem Erhitzen auf 164,5°—130° C liess sich eine Absorption von Sauerstoff nicht wahrnehmen; die Farbe des Metalls war unverändert. Erst nachdem dann noch 332 Stunden auf 163°—130,5° C erhitzt worden war, konnte man geringe Absorption wahrnehmen.

Zeit		Mittlere Temperatur		Absorbiert			Bemerkungen
Std.	Diff.	in der Mitte der Röhre	am Ende Röhre	ccm reduziert	Diff.	ccm in 100 Stunden	Farbe
189	189	164,5°	130°				
303	114	159,5°	128,5°	0,8	0,8	0,2	Unverändert.
521	218	165°	132°				Unverändert, nur der Glanz etwas vermindert.

Die Röhre wurde nun evakuiert und von neuem mit feuchtem Sauerstoff gefüllt. Hierauf wurde die Temperatur auf ca 300° er-

höht. Die Absorption war nun bedeutend grösser als vorher; schon nach 5 Stunden wies das Metall blaue, rotviolette und gelbe Anlauffarben auf, zu denen nach 28 Stunden auch noch Grün kam.

Zeit		Mittlere Temperatur		Absorbiert			Bemerkungen
Std.	Diff.	in der Mitte der	am Ende Röhre	ccm reduziert	Diff.	ccm in 100 Stunden	Farbe
570	49	297°	157°	23,9	23,1	47,1	Gegen Ende (180° C) ziemlich unverändert, dann gelbe, violette, blaue, grüne und rote Anlauffarben; zum Teil auch durcheinander. (Vergl. Versuch XIV.)
685	115	300,5°	162°	40,5	16,6	14,4	Wenig weiter verändert; an Stellen grösster Hitze sehr matt, ohne Glanz.
803¼	118¼	302°	163,5°	54,3	13,8	11,7	
971	167¾	297°	155°	62,1	7,8	4,6	Wenig Zink unverändert (220°) dann gelb, violett, blau, grün und rot, zuletzt (280—300°) schmutzig-grün-grau mit rötlichem Stich.

Graphische Darstellung der Resultate in Kurve XV.

Die Versuche zeigen wie der Vorversuch, dass bei 160° C die Oxydation des Zinks nur sehr gering ist und wohl erst nach längerem Erhitzen deutlicher hervortritt. Ein bemerkenswerter Unterschied zwischen den Wirkungen des trockenen und des feuchten Sauerstoffs liegt nicht vor. Von ungeheurem Einfluss auf die Oxydation ist die Erhöhung der Temperatur auf ca. 300° C. Die Sauerstoffabsorption ist hier ziemlich bedeutend; die Kurven verlaufen ziemlich steil. Bei dieser erhöhten Temperatur wirkt feuchter Sauerstoff stärker als trockener.

Verglichen mit Zinn und Kupfer, verhält sich das Zink bei niederer Temperatur am passivsten gegen Sauerstoff.

4. Versuche mit Legierungen.

Es war nun von besonderem Interesse, zu untersuchen, ob Legierungen von Kupfer mit Zink oder Zinn ein Verhalten für sich zeigen, oder ob dieses durch eine der Komponenten bestimmt wird.

a) Kupferzinklegierungen.

Die Absicht, Kupferzinklegierungen aus reinen Materialien in bestimmten Verhältnissen darzustellen, musste aufgegeben werden,

da kein Schmelzofen vorhanden war. Daher wurden technische Blattmetalle und Messingbleche verwendet, deren Zusammensetzung analytisch ermittelt wurde.

1) Zu zwei Versuchen wurde rötliches Blattmetall von 0,005 mm Dicke, das ich späterhin kurz „Rotmetall" nennen will, verwendet. Die Legierung bestand aus 90,0 % Kupfer und 10 % Zink, entsprach also ungefähr der Formel Cu_9 Zn. Verunreinigungen konnten in ihr nicht nachgewiesen werden.

2) Weiter stand ein gelbes Blattmetall — dasselbe wird weiterhin kurz „Gelbmetall" genannt — zur Verfügung, das 0,01 mm dick war. Dieses enthielt 80,8 % Kupfer und 19,2 % Zink, entsprach also etwa der Formel Cu_{13} Zn_3. Da seine Menge nicht genügte, wurde ein anderes gelbes Blattmetall von gleicher Dicke mit verwendet, das aus 71,5 % Kupfer und 28,5 % Zink zusammengesetzt war, entsprechend der Verbindung Cu_{13} Zn_5. Die Metalle wurden geteilt und je zur Hälfte in zwei Röhren gegeben. In jeder Röhre bestand also die Beschickung zur Hälfte aus dem einen, zur andern Hälfte aus dem andern Metall, so dass nun die Versuche mit trockenem und feuchtem Sauerstoff wieder vergleichbar wurden.

3) Endlich wurde noch Messingblech von 0,12 mm Dicke benützt, das aus 63,2 % Kupfer, 36,6 % Zink, 0,2 % Blei und minimalen Spuren von Magnesium und Eisen bestand. Es entsprach also, wenn man von den Verunreinigungen absieht, etwa der Verbindung Cu_9 Zn_5.

In der chemischen Literatur[1]) werden besonders die Legierungen von der Zusammensetzung $CuZn_2$ und Cu_2Zn als definierte Verbindungen betrachtet. Bei dem verwendeten Rotmetall (Cu_9 Zn) ist demnach die Verbindung Cu_2 Zn neben einem grossen Überschuss von Kupfer enthalten; bei den Gelbmetallen ist die Verbindung neben Kupfer in bedeutend grösserer Menge vorhanden. ($Cu_{4,3} : Zn_1$ und $Cu_{2,6} : Zn_1$.) Die Zusammensetzung des Messings

[1]) Siehe: Backer, Proc. Royal Soc. London 68,9—10. — Chalmot G. de, Amer. Chem. J. 20,437—44. — Charpy G., C. r. 122 (96) 670. — Croockewit, Lieb. Ann. 68 (48) 289. — Foerster, Naturw. Rundsch. 9, 453—57 etc. — Herschkowitsch, Z. phys. Ch. 27 (98) 123. — Le Chatelier C. r. 120, 835—37. — Maey., Z. phys. Ch. 38 (1901) 292. — Sackur, Ber. 38, 2186—96. — Laurie, Chem. Soc. 1888, 104—106.

($Cu_{1,8}$: Zn) endlich entspricht fast völlig der der definierten Verbindung Cu_2Zn; neben derselben ist hier aber im Gegensatz zu den Blattmetallen noch Zink enthalten.

Versuch XVI. (Rotmetall, trockener Sauerstoff.)

10,2 g Rotmetall von 3505 qcm Oberfläche wurden in eine Röhre eingeschlossen, die dann mit 92,1 ccm trockenem Sauerstoff gefüllt wurde. Zunächst wurde 450 Stunden auf 160° erhitzt, dann wurde die Temperatur auf 220° C erhöht. Schon nach 5 Stunden zeigten sich kupferrote, violette und messingfarbene Anlauffarben, die nach 28 Stunden noch intensiver geworden waren, so dass das Metall jetzt eine herrliche Farbenpracht aufwies. Letztere nahm noch zu, um nach 50stündigem Erhitzen ca. ihren Höhepunkt zu erreichen; dann schwand sie allmählich wieder.

Zeit		Mittlere Temperatur		Absorbiert					Farbe
Std.	Diff.	in der Mitte der Röhre	am Ende der Röhre	ccm reduziert	Diff.	ccm pro 100 qcm Oberfl.	Diff.	ccm pro 100 qcm Oberfl. in 100 Stund.	
49	49	157°	127°	8,0	8,0	0,2	0,2	0,4	Alle Regenbogenfarben; Mitte violett mit grauem Stich; Ende wenig verändert.
164	115	164°	134°	11,3	3,3	0,3	0,1	0,1	Hauptsächlich blaugrün-metallglänzend; gegen beide Ende wenig violett und rot.
450	286	162°	132°	17,3	6,0	0,5	0,2	0,1	Rot, blauviolett, graugrün mit gelbem metallischen Ton (150 bis 160°), blau, violett.
539	89	220°	165°	67,1	49,8	1,9	1,4	1,6	Dunklere Anlauffarben; Mitte ziemlich schwarz.
659	120	222°	170°	93,0	25,9	2,6	0,7	0,6	
778¼	119¼	213°	163,5°	109,1	16,1	3,1	0,5	0,4	Noch dunkler.
894¼	116	214°	163°	120,0	10,9	3,4	0,3	0,3	Gegen beide Enden wenig grüngelb-metallisch, sonst vollständig schwarz.

Bemerkung: Nach 450 Stunden wurde die Röhre mit frischem Sauerstoff gefüllt.

Graphische Darstellung der Resultate in Kurve XVI.

Parallelversuch XVII. (Rotmetall; feuchter Sauerstoff.)

10,31 g Rotmetall von 3505 qcm Oberfläche wurden in eine Röhre eingeschlossen, die dann mit 93,5 ccm feuchtem Sauerstoff gefüllt wurde. Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie bei Versuch XVI. Zunächst wurde auf 160° C erhitzt; nach 450 Stunden wurde die Temperatur auf 220° C erhöht. Schon nach 5 stündigem Erhitzen zeigten sich messingfarbene, rote und violette Anlauffarben, die nach 28 Stunden noch bunter geworden waren und sich nach 49 Stunden zu herrlicher Pracht entfaltet hatten. Letztere nahm im weiteren Verlauf langsam wieder ab.

Zeit		Mittlere Temperatur der Röhre		Absorbiert					Farbe
Std.	Diff.	in der Mitte	am Ende	ccm reduziert	Diff.	ccm pro 100 qcm Oberfl.	Diff.	ccm pro 100 qcm Oberfl. in 100 Std.	
49	49	157°	127°	9,3	9,3	0,3	0,3	0,6	Alle Regenbogenfarben; Mitte violett mit grauem Stich.
164	115	164°	134°	14,1	4,8	0,4	0,1	0,1	Mitte metallglänzend blaubraun, gegen beide Enden violett und rot.
450	286	162°	132°	23,2	9,1	0,7	0,3	0,1	Blaugrün, dann gelbgrün-metallisch (145—160°), weiterhin grün, blau und violett.
539	89	220°	165°	57,3	34,1	1,7	1,0	1,1	Dunklere Anlauffarben; in der Mitte ziemlich schwarz.
659	120	222°	170°	83,5	26,2	2,4	0,7	0,6	} Noch dunkler.
778¼	119¼	213°	163,5°	101,2	17,7	2,9	0,5	0,4	
894¼	116	214°	163°	115,5	14,3	3,3	0,4	0,3	Gegen beide Enden wenig gelbgrün-metallisch, sonst vollständig schwarz.

Bemerkungen: Nach 450 Stunden wurde die Röhre von neuem mit Sauerstoff gefüllt.

Graphische Darstellung der Resultate in Kurve XVII.

Die Versuche zeigen zweifelsohne, dass die Kupferzinklegierungen in Bezug auf ihre Oxydierbarkeit in der Mitte zwischen dem reinen Zink und dem reinen Kupfer stehen. Bei ihnen tritt kein bemerkenswerter Unterschied zwischen den Wirkungen des trockenen und des feuchten Sauerstoffs zu Tage. Diese Erscheinung ist wohl auf die äusserst geringe Dicke des Metalls zurückzuführen; es scheint

sich hier ausschliesslich um oberflächliche Oxydation zu handeln. Die Steigerung der Temperatur bewirkt auch hier eine beträchtliche Erhöhung der Oxydationswirkung.

Die folgenden Versuche sollten zeigen, in welcher Weise eine Verminderung des Kupfergehaltes auf die Oxydierbarkeit der Kupfer-Zinklegierungen wirke.

Versuch XVIII. (Gelbmetall; trockener Sauerstoff.)

9,99 g der gemischten Gelbmetalle, deren Oberfläche zusammen 1817 qcm betrug, wurden in ein Glasrohr eingeschlossen, das dann mit 95,9 ccm trockenem Sauerstoff gefüllt wurde. Zunächst wurde 450 Stunden auf 160° C ca. erhitzt, dann wurde die Temperatur auf 220° erhöht. Schon nach 5 Stunden traten blaue und violette Anlauffarben auf, die nach 28 Stunden noch intensiver geworden waren. Die Farben waren nicht so prächtig wie beim Rotmetall.

Zeit		Mittlere Temperatur der Röhre		Absorbiert					Farbe
Std.	Diff.	in der Mitte	am Ende	ccm reduziert	Diff.	ccm pro 100 qcm Oberfl.	Diff.	ccm pro 100 qcm Oberfl. in 100 Std.	
49	49	157°	127°	6,5	6,5	0,4	0,4	0,8	Rote, blaue, violette, grünlichgraue (grösste Hitze) glänzende Anlauff.; gegen Ende wenig verändert.
164	115	164°	134°	10,5	4,0	0,6	0,2	0,2	Mitte: grüngraumetallisch; gegen beide Enden wenig violett, rot und messingfarben.
450	286	162°	132°	16,4	5,9	0,9	0,3	0,1	Blauviolett, grüngrau-metallisch, schwarzrot (150 bis 160°), dann grüngelb, grün, blauviolett, rot, goldgelb.
539	89	220°	165°	22,0	5,6	1,2	0,3	0,3	Dunklere Anlauffarben.
659	120	222°	170°	25,0	3,0	1,4	0,2	0,2	
778¼	119¼	213°	163,5°	27,4	2,4	1,5	0,1	0,1	
894¼	116	214°	163°	28,5	1,1	1,6	0,1	0,1	Gegen beide Enden gelbgrünmetallisch, dunkler werdend, in der Mitte ⅛ ziemlichschwarz.

Bemerkungen: Nach 450 Stunden wurde die Röhre mit Sauerstoff frisch gefüllt.

Graphische Darstellung der Resultate in Kurve XVIII.

Parallelversuch XIX. (Gelbmetall; feuchter Sauerstoff.)

In eine weitere Glasröhre wurden dann 10,18 g Gelbmetall von 1811 qcm Oberfläche gegeben, und jene dann mit 97,8 ccm feuchtem Sauerstoff gefüllt. Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie beim vorhergehenden Versuch. Es wurde zunächst auf 160° C, nach 450 Stunden auf 220° C erhitzt. Schon nach 5 Stunden zeigte die Legierung schöne violette und blaue Anlauffarben, die sich beim weiteren Erhitzen vertieften. Die Farben waren nach den einzelnen Versuchsabschnitten denen des mit trockenem Sauerstoff behandelten Gelbmetalls genau gleich.

Zeit		Mittlere Temperatur der Röhre		Absorbiert					Farbe
Std.	Diff.	in der Mitte	am Ende	ccm reduziert	Diff.	ccm pro 100 qcm Oberfl.	Diff.	ccm pro 100 qcm Oberfl. in 100 Std.	
49	49	157°	127°	7,6	7,6	0,4	0,4	0,8	Rote, blaue, violette u. grünlichgraue (grösste Hitze) glänzende Anlauff.; Ende wenig verändert.
164	115	164°	134°	11,9	4,3	0,7	0,3	0,3	Mitte: grüngrau-metallisch; gegen beiden Enden wenig violett, rot und messingfarben.
450	286	162°	132°	20,5	8,6	1,2	0,5	0,2	Blauviolett, grüngrau-metallisch, schwarzrot (150 bis 160°) dann grün-gelb, grün, blauviolett, rot, goldgelb.
539	89	220°	165°	24,3	3,8	1,4	0,2	0,2	} Dunklere Anlauffarben.
659	120	222°	170°	28,7	4,4	1,6	0,2	0,2	
778¼	119¼	213°	163,5°	31,2	2,5	1,7	0,1	0,1	
894¼	116	214°	163°	32,2	1,0	1,8	0,1	0,1	Gegen beide Enden gelbgrün-metallisch; dann dunkler, in der Mitte ⅓ ziemlich schwarz.

Bemerkung: Nach 450 Stunden wurde die Röhre mit frischem Sauerstoff gefüllt.

Graphische Darstellung der Resultate in Kurve XIX.

Die Resultate dieser beiden Versuche sind sehr merkwürdig. Allerdings zeigen dieselben in ihrem Endresultat die wegen des stärkeren Zinkgehaltes erwartete weitere Verminderung der Oxydationswirkung gegenüber den vorhergehenden Versuchen, doch weicht

die Kurve in ihrem Verlauf durchaus von den bisher erhaltenen ab. Der feuchte Sauerstoff wirkt stärker als der trockene. Die Temperaturerhöhung steigert die Oxydationswirkung beim feuchten Sauerstoff nicht, beim trockenen kaum; daher fehlt der stärkere Knick der früheren Kurven. Erklären liesse sich diese Erscheinung durch das früher schon erwähnte Verhältnis der definierten Legierung zu dem daneben vorhandenen Metall. Dies zeigen die beiden folgenden Versuche noch deutlicher.

Versuch XX. (Messingblech; trockener Sauerstoff.)

Ein Messingblech von 108 qcm Oberfläche, dessen Gewicht nach dem üblichen Auswaschen mit Alkohol, Essigsäure und Alkohol 5,5783 g betrug, wurde in eine Röhre eingeschlossen, in die dann noch 84,1 ccm trockener Sauerstoff gefüllt wurden. Die Legierung wurde zunächst 450 Stunden bei 160° C, dann 444¼ Stunden bei 280° C behandelt.

Zeit		Mittlere Temperatur		Absorbiert					Farbe
Std.	Diff.	in der Mitte der Röhre	am Ende der Röhre	ccm reduziert	Diff.	ccm pro 100 qcm Oberfl.	Diff.	ccm pro 100 qcm Oberfl. in 100 Std.	
49	49	157°	127°	2,2	2,2	2,0	2,0	4,1	Geringe Anlauffarben.
164	115	164°	134°	2,9	0,7	2,7	0,7	0,6	
450	286	162°	132°	5,0	2,1	4,6	1,9	0,7	Schmutzige, dunkle Anlauff
539	89	280°	165°	5,6	0,6	5,2	0,6	0,7	Dunkler.
659	120	282°	170°	6.1	0,5	5,7	0,5	0,4	
778¼	119¼	273°	163.5°	6,7	0,6	6,3	0,6	0,3	Dunkle,schmutz.-bräunliche Anlauffarben.
894¼	116	274°	163°						

Bemerkungen: Nach 450 Stunden wurde die Röhre mit frischem Sauerstoff gefüllt.

Graphische Darstellung der Resultate in Kurve XX.

Parallelversuch XXI. (Messingblech; feuchter Sauerstoff.)

Vom gleichen Bleche wurden 5,4709 g in eine Röhre gegeben, die dann mit 107,3 ccm feuchtem Sauerstoff gefüllt wurde. Die Oberfläche des Blechs betrug 108 qcm. Es wurde zunächst auf 160° erhitzt, nach 450 Stunden wurde die Temperatur auf 280° C erhöht.

Zeit		Mittlere Temperatur		Absorbiert					Farbe
Std.	Diff.	in der Mitte	am Ende der Röhre	ccm reduziert	Diff.	ccm pro 100 qcm Oberfl.	Diff.	ccm pro 100 qcm Oberfl. in 100 Std.	
49	49	157°	127°	2,7	2,7	2,5	2,5	5,1	Geringe Anlauffarben
164	115	164°	134°	4,6	1,9	4,3	1,8	1,6	Geringe Anlauffarben
450	286	162°	132°	9,7	5,1	9,0	4,7	1,6	Schmutzige, dunkle Anlauff.
539	89	280°	165°	10,5	0,8	9,7	0,7	0,8	Dunkler.
659	120	282°	170°	13,0	2,5	12,0	2,3	1,9	Dunkler.
778¼	119¼	273°	163,5°	14,0	1,0	12,9	0,9	0,4	Dunkle, schmutz.-bräunliche Anlauffarben
894¼	116	274°	163°						

Bemerkung: Nach 450 Stunden wurde die Röhre frisch mit Sauerstoff gefüllt.

Graphische Darstellung der Resultate in Kurve XXI.

Der schon beim Gelbmetall hervorgetretene, gegen früher abweichende Verlauf der Kurven tritt hier noch stärker zu Tage. Hier liegt auch die definierte Verbindung am reichlichsten vor; ausserdem ist hier Zink im Überschuss, während früher Kupfer im Überschuss war. Ob nun die grosse Differenz zwischen der feuchten und der trockenen Röhre hierauf oder auf einen eventuellen Einfluss der Verunreinigungen zurückzuführen ist, kann gegenwärtig noch nicht gesagt werden.

b) Kupferzinnlegierungen.

Zur Darstellung einer Kupferzinnlegierung wurden reines Kupfer und reines Zinn in einem Schmiedefeuer zusammengeschmolzen und in Stangenform gegossen. Die erhaltene Legierung wurde dann an der Drehbank abgedreht. Das Metall war von gelblich-weisser, metallglänzender Farbe und bestand, wie die Analyse ergab, aus 70,0% Kupfer und 30,0% Zink; es entsprach also der Formel $Cu_{13}\ Sn_3$ ($Cu_{4,3}\ Sn_1$).

Der Kürze halber nenne ich die Legierung künftig Bronze.

In der Literatur[1]) wird allgemein die Legierung von der Zusammensetzung $Cu_3\ Sn$ (38,2% Zinn) als definierte Verbindung

[1]) Siehe: Charpy G. C. r. 124, 957–58. – Foerster, Naturw. Rundsch. 9. 453–57 u. s. w. — Herschkowitsch, Z. physik. Ch. 27 (98) 123. Laurie, Chem. Soc. 1888, 104–106 – Le Chatelier, C. r. 120, 835–37. Maey, Z. physik. Ch. 38 (1901) 292. — Riche, C. r. 67, 1138 und 69, 343.

angesehen. Dieselbe liegt hier neben einigen Prozenten Kupfer in der Hauptsache vor.

Die Legierung wurde zunächst bei ca. 145° C auf ihr Verhalten gegen Sauersoff geprüft.

Versuch XXII. (Bronze; trockener Sauerstoff.)

29,4000 g der geraspelten Legierung wurden nach der Reinigung in eine Röhre eingeschlossen, die dann mit 94,5 ccm trockenem Sauerstoff gefüllt wurde. Nach dem Erhitzen ging die Sauerstoffabsorption ziemlich schnell vor sich, so dass schon nach $3^1/_2$ Stunden Gas nachgefüllt werden musste. Die Bronze zeigte bald blaue Anlauffarben.

Zeit		Mittlere Temperatur		Absorbiert			Bemerkungen
Std.	Diff.	in der Mitte der Röhre	am Ende der Röhre	ccm reduziert	Diff.	ccm in 100 Stunden	Farbe
120	120	146°	116°	78,0	78,0	65,0	Rotschwarz, dann wenig grün und blau (120°).
$239^1/_4$	$119^1/_4$	142°	112°	96,0	18,0	15,0	Dunkelrotschwarz, heller werdend, zuletzt wenig grün.
$355^1/_4$	116	145°	115°	117,9	21,9	18,9	Schwarz mit rötlichem Ton.

Graphische Darstellung der Resultate in Kurve XXII.

Parallelversuch XXIII. (Dieselbe Bronze; feuchter Sauerstoff.)

Dieser Versuch wurde unter genau gleichen Bedingungen wie der vorhergehende, doch mit feuchtem Sauerstoff ausgeführt. Angewandt wurden 29,6619 g der Legierung; die Röhre wurde mit 90,3 ccm feuchtem Sauerstoff gefüllt. Bald nach dem Erhitzen stieg die Flüssigkeit im Manometer, so dass nach $26^1/_2$ Stunden Sauerstoff nachgefüllt werden musste. Die Legierung wurde bald blau.

Zeit		Mittlere Temperatur		Absorbiert			Bemerkungen
Std.	Diff.	in der Mitte der Röhre	am Ende der Röhre	ccm reduziert	Diff.	ccm in 100 Stunden	Farbe
120	120	146°	116°	60,3	60,3	50,3	Rotschwarz, dann wenig grün und blau (120°)
$239^1/_4$	$119^1/_4$	142°	112°	76,9	16,6	13,8	Dunkelrotschwarz, heller werdend, zuletzt grün.
$355^1/_4$	116	145°	115°	96,3	19,4	16,7	Schwarz mit rötlichem Ton, gegen Ende dunkelrot.

Graphische Darstellung der Resultate in Kurve XXIII.

Ähnlich wie Kupfer, wird hier die Bronze durch den trockenen Sauerstoff stärker oxydiert als durch den feuchten. Die Kurven verlaufen ziemlich steil, steiler als beim Kupfer und beim Zinn bei gleicher Temperatur, was wohl auf das schon erwähnte Vorhandensein der mit neuen Eigenschaften ausgestatteten Verbindung zurückzuführen ist.

Die folgenden Versuche sollten das Verhalten derselben Legierung gegen Sauerstoff bei höherer Temperatur klarlegen. Die 4 Versuche sind vergleichbar.

Versuch XXIV. (Dieselbe Bronze; trockener Sauerstoff.)

29,9785 g Bronze wurden in eine Röhre eingeschlossen, die dann mit 103,1 ccm trockenem Sauerstoff gefüllt wurde. Nach dem Erhitzen stieg die Flüssigkeit im Manometer sofort, so dass schon nach 3 Stunden Sauertsoff nachgegeben werden musste. Die Bronze wurde bald blau.

Zeit		Mittlere Temperatur		Absorbiert			Bemerkungen
Std.	Diff.	in der Mitte der Röhre	am Ende der Röhre	ccm reduziert	Diff.	ccm in 100 Stunden	Farbe
120	120	282°	170°	66,7	66,7	55,6	Rotschwarze Anlauffarben.
239¼	119¼	273°	163,5°	81,5	14,8	12,4	Dunkler.
355¼	116	274°	163°	92,0	10,5	9,1	Schwarz mit rötlichem Ton.

Graphische Darstellung der Resultate in Kurve XXIV.

Parallelversuch XXV. (Dieselbe Bronze; feuchter Sauerstoff).

Schliesslich wurden noch 29,9407 g Bronze in eine Röhre eingeschlossen, in welche dann 100,2 ccm feuchter Sauerstoff gefüllt wurden. Nach dem Erhitzen zeigte sich sofort Sauerstoffabsorption; schon nach 3 Stunden musste Gas nachgefüllt werden. Die Legierung war zu dieser Zeit grösstenteils blau.

Zeit		Mittlere Temperatur		Absorbiert			Bemerkungen
Std.	Diff.	am Ende der Röhre	in der Mitte	ccm reduziert	Diff.	ccm in 100 Stunden	Farbe
120	120	282°	170°	92,9	92,9	77,4	Rotschwarze Anlauffarben.
239¼	119¼	273°	163,5°	149,6	56,7	47,6	Dunkler.
355¼	116	274°	163°	197,4	47,8	41.2	Schwarz mit rötlichem Ton.

Graphische Darstellung der Resultate in Kurve XXV.

Wie beim Kupfer, bewirkt die Erhöhung der Temperatur bei der Bronze insofern eine Änderung, als nun der feuchte Sauerstoff bedeutend stärker oxydierend wirkt als der trockene. Auffallend ist aber, dass die Temperatursteigerung beim feuchten Sauerstoff nur eine verhältnismässig geringe Vermehrung, beim trockenen sogar eine Verminderung der Absorption bewirkt. Die Bronzen stehen hier im Gegensatz zu den untersuchten Metallen, auf deren Oxydation die Temperaturerhöhung einen wesentlichen Einfluss ausübt. Eine Erklärung für diese merkwürdige Tatsache habe ich bereits gegeben.

IV. Zusammenfassung der Resultate.

Das Gesamtergebnis der Versuche ist nunmehr folgendes:

1. Kupfer wird weder von trockenem noch von feuchtem Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur in beachtenswertem Masse angegriffen. Wenn überhaupt eine Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, so ist dieselbe so gering, dass man sie erst nach sehr langen Zeiträumen bemerken würde und daher hier vernachlässigen kann, da sie in keinem Verhältnis zu der bei höherer Temperatur steht. Während das Kupfer schon nach 1 stündigem Erhitzen in der Sauerstoffatmosphäre Anlauffarben aufweist, bleibt seine Farbe bei gewöhnlicher Temperatur selbst nach 27 tägiger Behandlung mit feuchtem Sauerstoff absolut unverändert. Auch bei einer Temperatur von 50^0 reagiert Kupfer praktisch nicht.

Erst nachdem die Temperatur auf 140^0 C erhöht worden war, wurde das Kupfer vom trockenen wie vom feuchten Sauerstoff ziemlich stark angegriffen, und zwar merkwürdigerweise vom trockenen bedeutend stärker als vom feuchten. Dies wurde durch einen zweiten Versuch bestätigt. Man könnte wohl annehmen, dass die Feuchtigkeit hier verdünnend wirke, doch beweist Versuch IX, der mit Luft ausgeführt wurde, dass selbst eine Verdünnung von 80 % keinen Einfluss auf die Oxydationswirkung des Sauerstoffs ausübt. Eine weitere Temperatursteigerung auf 160^0 C bleibt ohne Einfluss. Dagegen tritt bei einer Temperaturerhöhung auf 240^0 C eine neue Erscheinung auf. Natürlich ist nun eine ganz bedeutende Steigerung der Oxydationsgeschwindigkeit bemerkbar. Aber jetzt wird der

feuchte Sauerstoff viel stärker absorbiert als der trockene, von welchem bei den ausgeführten Versuchen in der gleichen Zeit etwa 20 Volumprozente weniger verbraucht wurden. Noch grösser ist der Unterschied zwischen der Oxydationswirkung des trockenen und des feuchten Sauerstoffs bei 300°. Sämtliche Kurven die den Verlauf der Oxydation bei diesen höheren Temperaturen wiedergeben, weisen mehrere Knicke auf, die darauf zurückzuführen sind, dass stets nach Unterbrechung des Erhitzens beim Erkalten das Kupferoxyd brüchig wurde und zum Teil absprang, wodurch jedesmal frische Oberflächen der Oxydation zugänglich wurden. Die Kurven, welche die Oxydationserscheinungen bei 240° und 300° C wiedergeben, streben daher im Gegensatz zu den übrigen kaum d. h. nur sehr allmählig einem Endzustande zu.

Diese Erscheinungen geben auch den Schlüssel zum Verständnis der Tatsache, dass oberhalb 240° C der feuchte Sauerstoff umgekehrt wirkt als bei niederer Temperatur und dass Luft geradeso wirkt wie Sauerstoff. Bestimmend für den Vorgang ist nicht der Sauerstoff, sondern die Oberflächenbeschaffenheit des Metalls. Die Oxydation kann nur weitergehen, wenn nicht oxydierte Metallflächen vorhanden sind. Diese können nun entstehen, indem das gebildete Oxyd oder Oxydul im Grundmetall versinkt oder indem die Oxydschicht rissig wird und abblättert. Bei niederer Temperatur scheint beim Kupfer der erste Fall vorzuliegen; es ist ja bekannt, dass sich Kupferoxydul in Kupfer löst. Bei Zinn und Zink tritt diese Erscheinung nicht (Zink) oder nur sehr langsam (Zinn) ein, daher schreitet die Oxydation nur sehr wenig fort. Warum nun der feuchte Sauerstoff bei niederer Temperatur verzögernd wirkt, kann nicht ohne weiteres gesagt werden, weil eine Verdünnungserscheinung ja sicher nicht vorliegt (Vgl. Vers. IX.). Bei höherer Temperatur wird dann die Oxydationsschicht, besonders beim Abkühlen, rissig und blättert ab, und nun sind stets frische Metallflächen da. Dass nun der feuchte Sauerstoff stärker wirkt als der trockene, steht im Einklang mit den allgemeinen Erfahrungen.

2. Das Zinn zeigte sich viel widerstandsfähiger gegen Sauerstoff als das Kupfer. Auch dieses Metall wird bei gewöhnlicher Temperatur vom Sauerstoff nicht sichtlich angegriffen. Selbst bei 140° C wirkt der trockene Sauerstoff nur wenig oxydierend, stärker

der feuchte. Eine Erhöhung der Temperatur auf 160° bewirkt eine Steigerung der Oxydationsgeschwindigkeit, doch bleibt die absorbierte Menge Sauerstoff stets hinter der bei Kupfer gemessenen zurück. Bei dieser Temperatur sintert das Metall mit dem Oxyd zu einer weissgrauen Masse zusammen, die aus Zinn und Zinndioxyd zu bestehen scheint. Vielleicht ist hier der Schmelzpunkt des eutektischen Gemisches der Zinn-Zinndioxyd-Legierung erreicht, was ja, da Zinn selbst schon bei 230° C schmilzt, nicht unwahrscheinlich ist. Auf das Zusammensintern folgt, wie aus den Knickpunkten der Kurve ersichtlich ist, stets ein Steigen der Oxydationsgeschwindigkeit, offenbar aus demselben Grunde wie beim Kupfer, weil dabei die Oxydhaut reisst und das Metall blosgelegt wird. Sämtliche Kurven streben einem Endzustand zu.

3. Das Zink verhält sich unerwarteter Weise am passivsten gegen feuchten wie gegen trockenen Sauerstoff. Bei einer Temperatur von 140° C, bei der Kupfer schon lebhaft, Zinn schon einigermassen angegriffen wird, wird es weder von getrocknetem noch von feuchtem Sauerstoff oxydiert. Erst bei 160° C ist eine Sauerstoffabsorption bemerkbar, doch ist diese noch sehr gering. Unvergleichlich stärker ist der Sauerstoffverbrauch des Zinks bei 300° C: die Kurve geht plötzlich steil in die Höhe. Hier wirkt wieder der feuchte Sauerstoff viel stärker oxydierend als der trockene. Die Kurven streben einem Endzustande zu.

4. Bei den Kupferzinklegierungen kommt es auf die Zusammensetzung an. Ist viel Kupfer vorhanden (Rotmetall), so findet sich im allgemeinen der Charakter der Kupferkurve wieder, doch ist die Reaktionsgeschwindigkeit verringert. Bei den zinkreicheren tritt ein neuer Typus der Kurve auf, der, wie bereits ausgeführt, wohl auf das Auftreten einer definierten Legierung zurückzuführen ist, die besondere Eigenschaften aufweist.

5. Die Legierung aus Kupfer und Zinn zeigt schon bei 140° C eine ziemlich starke Oxydation; der feuchte Sauerstoff bleibt hier hinter dem trockenen zurück. Bei 280° C wirkt umgekehrt der feuchte Sauerstoff mehr als der trockene; bemerkenswert ist, dass durch die Temperatursteigerung beim feuchten Sauerstoff keine wesentliche, beim trockenen Sauerstoff scheinbar überhaupt keine Erhöhung der Oxydationswirkung hervorgerufen wird. Der neue bei

den Kupferzinklegierungen beobachtete Kurventypus tritt auch hier in Erscheinung.

6. Bei sämtlichen Metallen und Legierungen traten Anlauffarben auf, die regelrecht von gelben und rötlichen Tönen nach violetten und blauen sich änderten. Im einzelnen zeigten sich individuelle Verschiedenheiten.

Beim Kupfer verschwanden die bunten Anlauffarben gewöhnlich schon nach kurzer Zeit; das Metall wurde bald rotschwarz, bei höherer Temperatur rein schwarz.

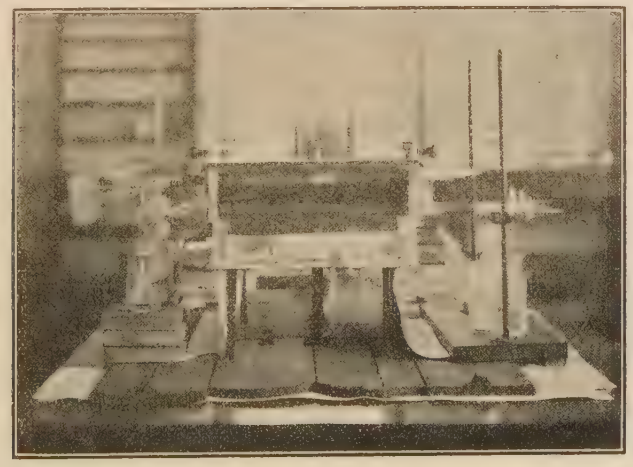
Das Zink zeigte bei niederer Temperatur nur gelbe und blauviolette Töne, zu denen bei höherer Temperatur noch Grün kam. Die am stärksten oxydierten Stellen zeigten schmutzig-grüne Farbe mit rötlichem Ton. Das Zinn wies anfangs blaue und rötliche Anlauffarben auf, sinterte aber bald zu einer weissgrauen Masse zusammen.

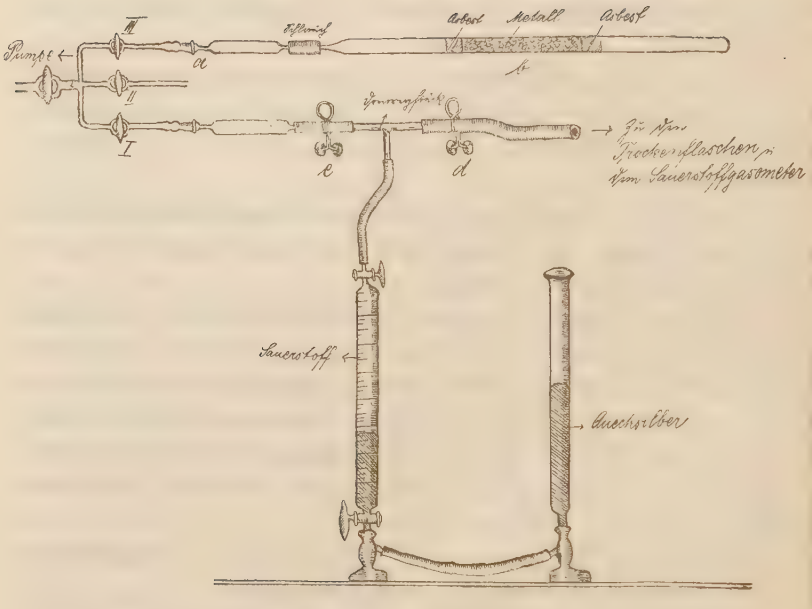
Auch die Bronzen wurden anfangs blau, weiterhin zeigten sie schwarze Farbe mit rötlichem Stich.

Besonders prächtig war das Farbenspiel bei den Blattmetallen; auch hier traten schliesslich die Oxydfarben auf.

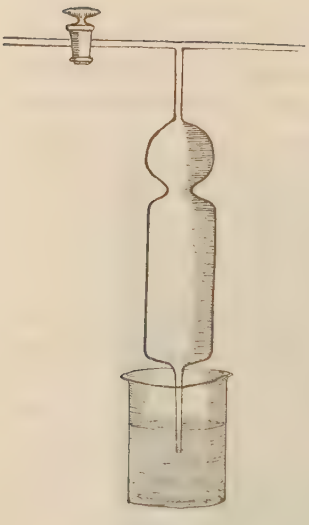
Das Messing veränderte seine ursprüngliche Farbe nur verhältnismässig wenig.

Die Einzelheiten der Erscheinungen bei der Oxydation können nur durch spezielle eingehende Untersuchungen, die unter physikalisch einwandfreien Bedingungen ausgeführt werden, genau klargestellt werden.

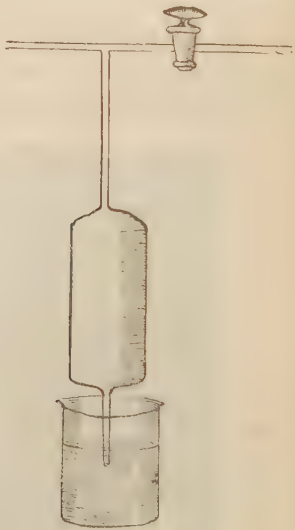




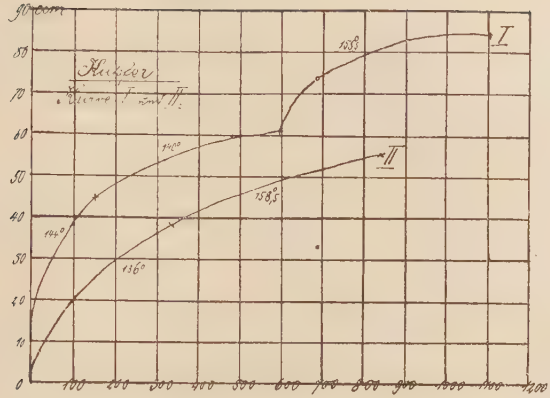
Figur 1

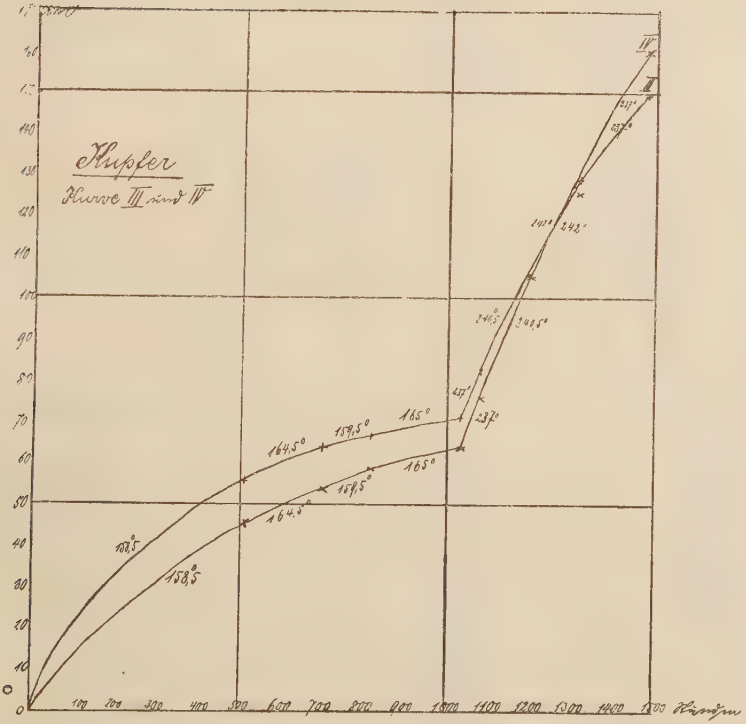


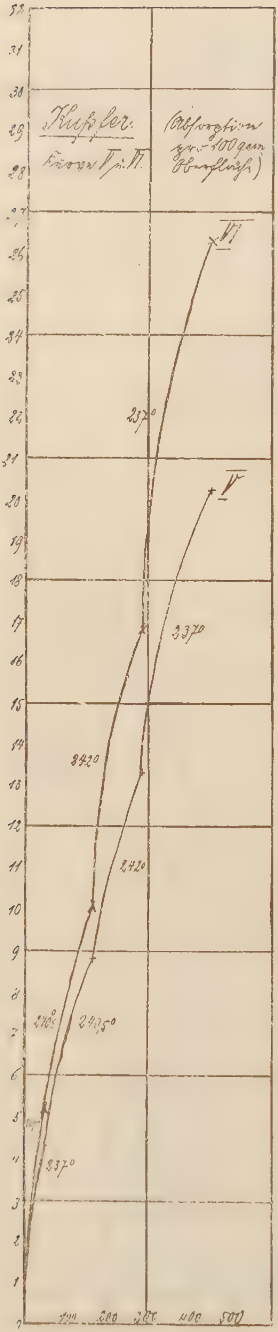
Figur 2

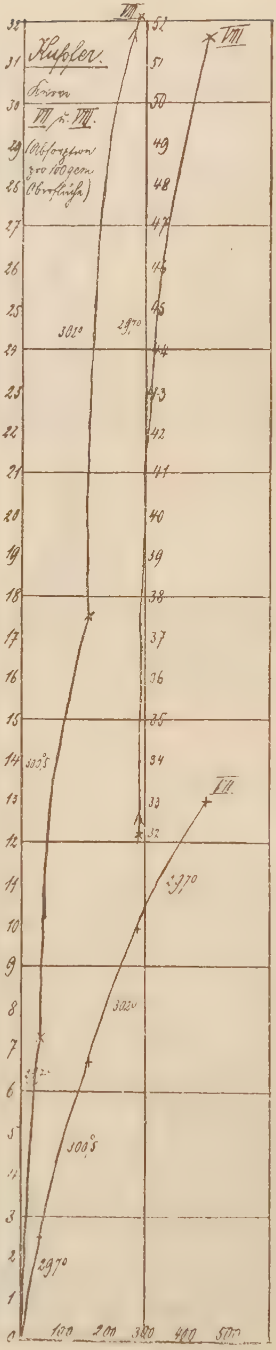


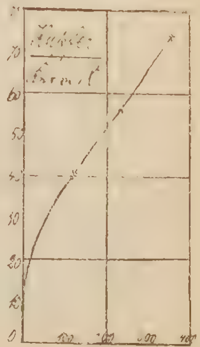
Figur 3

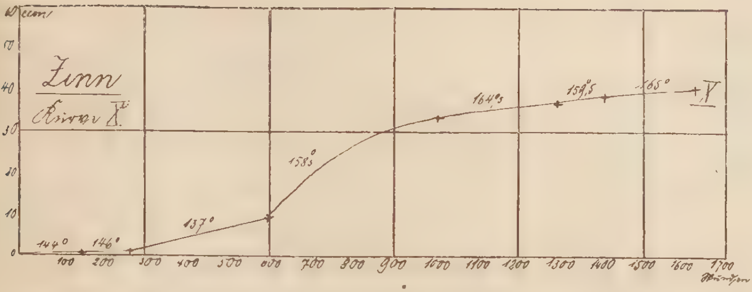

Kupfer
Kurve I und II
I
II
133°
140°
158,5°
144°
136°

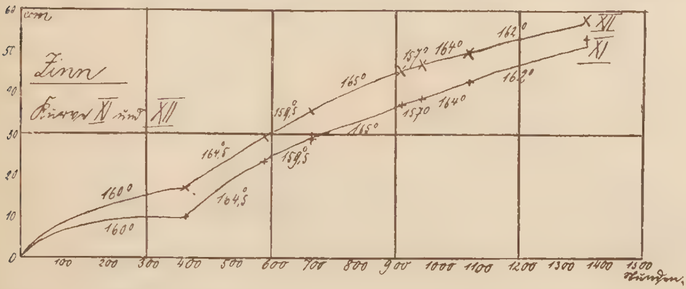

Kupfer
Kurve III und IV
III
IV
164,5°
159,5°
165°
158,5°
165°
164,5°
158,5°

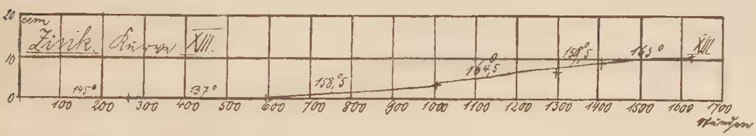

Kupfer.
Kurve V u. VI.
(Absorption pro 100 qcm Oberfläche)

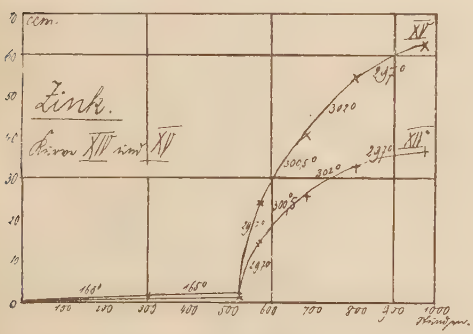

Kupfer.
Kurven VII u. VIII.
(Absorption pro 100 qcm Oberfläche)

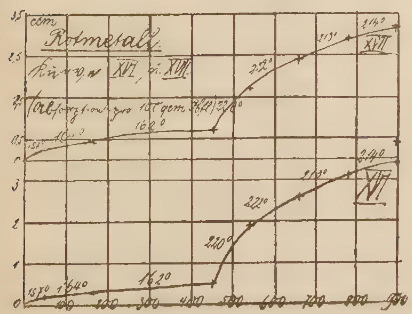


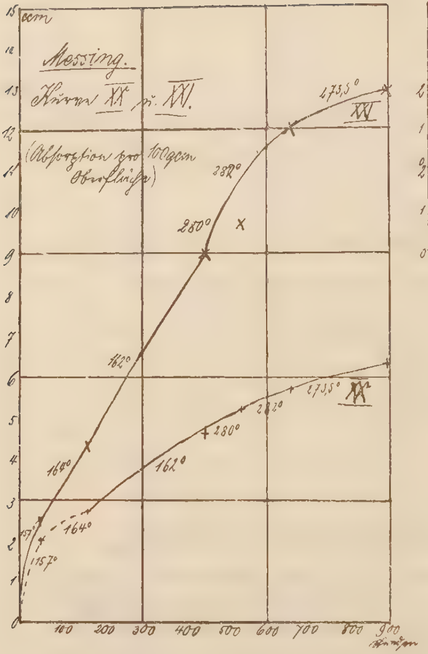

Zinn
Kurve X.

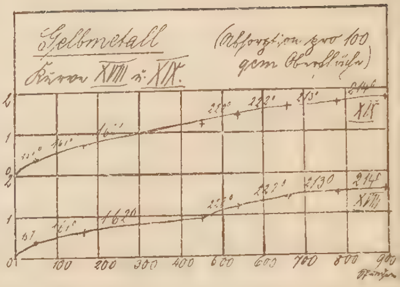

Zinn
Kurve XI und XII

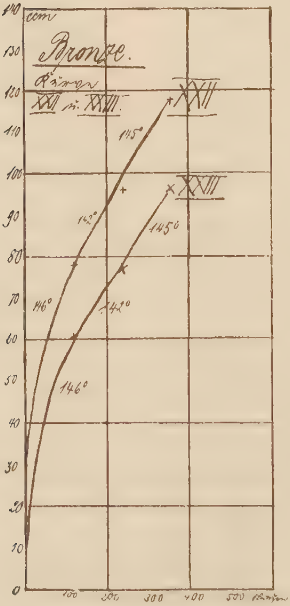

Zink. Kurve XIII.

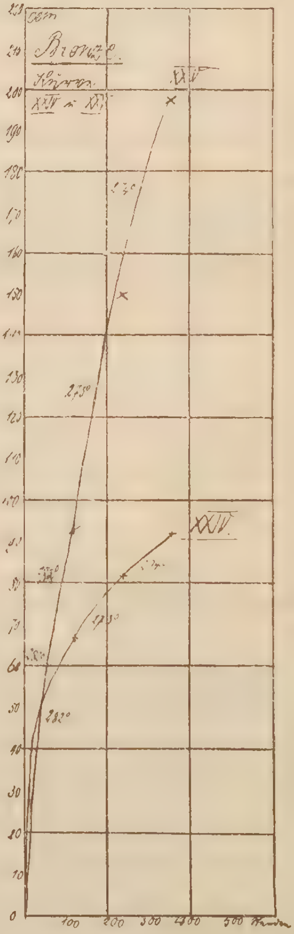

Zink.
Kurve XIV und XV


Rotmetall.
Kurven XVI u. XVII


Messing.
Kurven XX u. XXI.
(Absorption pro 100 qcm Oberfläche)
XXI
XX


Gelbmetall
Kurven XVIII u. XIX.
(Absorption pro 100 qcm Oberfläche)
XIX
XVIII


Bronze.
Kurven XXII u. XXIII.
XXII
XXIII


Bronze.
XXIV.

Über das Verhalten von Metallsulfiden gegen Schwefelkohlenstoff.

I. Einleitung (Literatur).

Dass in den Metallsulfiden die Metalle mit dem Schwefel nicht immer in molekularen Verhältnissen verbunden sind, ist ziemlich allgemein bekannt; manche früher als chemische Verbindungen betrachtete Sulfide werden daher nun als Gemische von Schwefel mit schwefelärmeren Metallverbindungen aufgefasst. Untersuchungen auf diesem Gebiete sind allerdings recht spärlich, die Resultate zum Teil einander ziemlich widersprechend. Während man also früher der Ansicht war, dass die Sulfide durchweg chemische Verbindungen seien, glaubt E. Jordis[1]) annehmen zu müssen, dass dies keineswegs stets der Fall ist. Nach seiner Theorie der Passivität gibt es eine metallische Form der Metalloide, also auch des Schwefels. Die Sulfide fallen nach seiner Ansicht mit Schwefelwasserstoff oder andern Mitteln als chemische Verbindungen im metalloiden Zustand aus, also in stöchiometrischen Verhältnissen. Nimmt man nun mit Schwefelkohlenstoff oder andern Mitteln einen Teil des Schwefels fort, so kann eine Umlagerung in die metallische Form eintreten, so dass nun also eine Legierung von Schwefel mit Metall vorliegt, in der natürlich die beiden Elemente nicht in molekularem Verhältnis verbunden zu sein brauchen. Es entsteht eine Legierung mit begrenzter Löslichkeit von metallischem Schwefel im Metall, und der Rest an Schwefel wird fortgelöst, weil nur in der Legierung

[1]) Z. f. Elektrochemie XI (1905), 787.

die metallische Schwefelmodifikation beständig ist. Die Sulfide müssten dann eine stetige Reihe bilden, einerseits die beständigen, anderseits die umwandelbaren.

Für die Jordis'sche Ansicht spricht zweifelsohne die elektrische Leitfähigkeit verschiedener Sulfide, die sich ja in einigen Fällen wie Leiter I. Klasse zu verhalten scheinen.

W. Skey[1]) zeigt, dass verschiedene, gut leitende Schwefelmetalle in Flüssigkeiten, mit denen sie sich oft in der Natur in Berührung finden, eine so starke elektromotorische Erregung erfahren, dass sie aus Metallsalzlösungen das Metall in zusammenhängender Form elektrolytisch ausscheiden können. Eine Säule aus einem Stück Eisenkies und einem Stück Bleiglanz in Seewasser scheidet Kupfer aus einer seiner schwefelsauren Lösungen aus.

Die meisten Schwefelmetalle sind viel bessere Elektrizitätsleiter, als man bisher glaubte.

Auch Gutbier und Flury[2]) haben bei ihren Untersuchungen über die Verbindungen von Schwefel und Tellur Beobachtungen gemacht, die für die Jordis'sche Ansicht sprechen könnten; allerdings haben sie dieselben anders gedeutet. Sie konnten nämlich einem Tellursulfid, dessen Zusammensetzung genau der Formel TeS_2 entsprach, durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff im Soxhletschen Apparat den Schwefel bis auf 1,18% entziehen, womit jedoch die Grenze des durch Schwefelkohlenstoff extrahierbaren Schwefels erreicht war. Sie erklären ihre Wahrnehmung folgendermassen: „Es ist entweder ein Gleichgewichtszustand eingetreten, der es nicht gestattet, auch noch die letzten Reste Schwefel durch Schwefelkohlenstoff zu entfernen, oder aber dieser Schwefel ist chemisch an ein anderes Element gebunden, welches eine grosse Affinität und Ähnlichkeit mit dem Tellur besitzt und deshalb bisher noch nicht isoliert werden konnte." Über die Art dieses Gleichgewichtszustandes sprechen sie sich nicht aus.

Klenker[3]) hat Studien über Antimonpentasulfid veröffentlicht. „Als Hauptresultat dieser Arbeit hat es sich gezeigt, dass alle aus pentavalenten Antimonverbindungen erhaltenen Sulfidniederschläge

[1]) Chem. News 23, 255, 181, 221, 291. I.-B. 1871, 122.
[2]) Z. anorg. Ch. 32, 272–91. C-B. (1902), II, 1295.
[3]) Journ. f. prakt. Ch. Neue Folge, 59 (1899) 150 und 353.

an Schwefelkohlenstoff und andere schwefellösende Mittel einen Teil ihres Schwefels abgeben und daher nach der Extraktion trisulfidhaltig sind.“ Bei Anwendung von heissem Schwefelkohlenstoff war die Extraktion nach 12—24 Stunden vollkommen, bei Verwendung von kaltem Schwefelkohlenstoff währte sie länger, die Extraktion mit Alkohol erforderte noch mehr Zeit. Der Schwefelgehalt des extrahierten Rückstandes war je nach den Umständen, unter denen das Pentasulfid gefällt war, verschieden; als Minimum ergab sich das Trisulfid. Da nun weiterhin nach Klenkers Versuchen Antimonpentasulfid durch Schwefelkohlenstoff und andere Lösungsmittel nicht oder ganz unbedeutend zersetzt wird, schliesst dieser, dass die durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf pentavalente Antimonverbindungen erhaltenen Niederschläge kaum je reines Pentasulfid, sondern zum Teil Gemenge von $Sb_2S_3 + 2S$, zum Teil Gemische von Sb_2S_3 und S mit variablen Mengen von Sb_2S_5 seien.

Vorliegende Arbeit soll einige Beiträge zur Klärung der Verhältnisse bringen. Untersucht wurde das Verhalten von Kupfersulfid, Nickelsulfid und Eisensulfür gegen Schwefelkohlenstoff. Die Analyse dieser Schwefelmetalle bot, z. T. infolge der raschen Oxydation derselben, mancherlei Schwierigkeiten in einzelnen Fällen, die nach Möglichkeit beseitigt wurden. Auch in dieser Hinsicht dürften diese Untersuchungen hie und da eine Ergänzung bilden.

Über die angewandten Sulfide finden sich noch einige spezielle Angaben in der Literatur.

J. Thomsen[1]) glaubt, dass der durch Schwefelwasserstoff in der Lösung eines Kupferoxydsalzes gebildete Niederschlag nicht CuS, sondern ein Gemenge von Schwefel mit einem ärmeren Schwefelkupfer (Cu_4S_3) sei. Eine thermische Untersuchung zeigt, dass die Affinität des Kupfers zum Schwefel mit der Bildung der Verbindung Cu_2S befriedigt ist, welche Verbindung sich unter einer Wärmeentwicklung von 20240 c bildet, und dass eine fernere Aufnahme von Schwefel ohne bemerkenswerte Wärmetönung stattfindet.

Brauner[2]) bestätigt die Wahrnehmung, dass durch Schwefelwasserstoff nicht das Sulfid CuS, sondern ein an Schwefel ärmerer Niederschlag gefällt wird. Indessen habe dieser die konstante Zu-

[1]) Ber. 11, II, 2043.

[2]) Chem. News 74, 99. C-B. 1896, II, 725.

sammensetzung Cu_4S_3. Es falle immer ein Niederschlag aus, der auf 1 Atom Kupfer 1 Atom Schwefel enthalte; ein Teil des Schwefels sei aber in freiem Zustande vorhanden und liesse sich durch Schwefelkohlenstoff auswaschen. Die Zusammensetzung der vom freien Schwefel getrennten Niederschläge variiere zwischen den Formeln Cu_2S und CuS und sei nicht konstant.

Roessing[1]) zeigt dagegen, dass sich CuS nach der Gleichung: $CuS + 2AgNO_3 = Ag_2S + Cu(NO_3)_2$ umsetzt, also ohne Abscheidung von Silber, wie dies beim Kupfersulfür der Fall ist; er hält damit die wiederholt bezweifelte Einheitlichkeit des Kupfersulfids für bewiesen.

Über das Nickelsulfid kommen nur wenige Untersuchungen hier in Betracht. de Clermont[2]) weist nach, dass frisch gefälltes schwarzes, mit warmem Wasser gewaschenes Nickelsulfid, in dünnen Schichten feucht der Luft ausgesetzt, sich nach 24—48 Stunden in eine apfelgrüne Masse verwandelt.

Auch W. Herz[3]) teilt mit, dass Nickelsulfid sich nach längerem Liegen an der Luft sichtlich oxydiert.

Sénarmont[4]) erhielt durch Einwirkung von Einfach-Schwefelkalium auf Nickelchlorür bei erhöhter Temperatur Schwefelnickel, NiS, als amorphes schwarzgraues Pulver, das sich an trockener Luft nicht veränderte.

Derselbe Verfasser stellte auch ein Sulfid FeS_2 dar, das zwar ziemlich beständig, aber entzündlich war.

Nach L. Gedel[5]) entsteht beim Versetzen von Eisenchloridlösung mit überschüssigem, frisch dargestelltem Schwefelammon Eisensesquisulfid Fe_2S_3, während man doch bisher stets annahm, dass in diesem Falle ein Gemenge von FeS und S sich bilde. Da die Existenz von Fe_2S_3 immer verneint worden war, ist es auch bei vorliegenden Untersuchungen nicht dargestellt worden.

Schliesslich dürfte noch eine Arbeit von Schürmann[6]) von Interesse sein, der die Sulfide nach ihrer Beständigkeit gegen gelöste

[1]) Z. anorg. Ch. 25, 407—14. C-B. 1901, I, 89.
[2]) C-B. 1893, II, 415. C. r. 117, 229—31.
[3]) Z. anorg. Ch. 28, 342—45. C-B. 1901, II, 1298.
[4]) Ann. ch. phys. [3] 30, 129. I-B. 1850, 266.
[5]) I. f. Gasbeleuchtung 48, 400—7., 428—32. C-B. 1905, II, 445.
[6]) A. 249, 326—50. C-B. 1889, I, 339.

Salze wie folgt ordnet: Pd, Hg, Ag, Cu, Bi, Cd, Sb, Sn, Pb, Zn, Ni, Co, Fe, As, Te, Mn.

Hiebei folgen sich die Metalle so, dass die Lösung eines Salzes jedes derselben das Sulfid jedes folgenden vollständig oder zum grossen Teil zersetzt, das Sulfid eines vorhergehenden jedoch ganz oder zum grössten Teil unzersetzt lässt.

II. Darstellung der Sulfide.

Zur Entscheidung der Frage, ob verschiedene Darstellungsweise auf die Zusammensetzung und das Verhalten der Sulfilde von Einfluss sei, wurde bei vorliegender Untersuchung jedes Schwefelmetall sowohl in der Hitze wie in der Kälte dargestellt.

Zunächst wurde in eine Lösung von 12,5 g Kupfersulfat in 500 ccm Wasser bei einer Temperatur von 60—70° C Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis sich das entstandene Kupfersulfid als grünschwarzer Niederschlag abgesetzt hatte. Nach 15 Stunden wurde der Niederschlag unter Anwendung eines gehärteten Filters abgenutscht und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion ausgewaschen. Dann wurde er noch feucht in einen Erlmeyerkolben gebracht und dort auf dem Wasserbad in einem Strom trockener, gereinigter Kohlensäure unter Luftabschluss getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene Kupfersulfid I war von tief dunkelgrüner Farbe, die etwas ins Bläuliche spielte.

Da die erhaltene Menge nicht ausreichte, wurde unter gleichen Bedingungen aus einem Liter einer $^1/_{10}$ mol-Kupfersulfatlösung ein zweites Kupfersulfid Ia ausgefällt. Dies wurde nach dem Abfiltrieren in Schwefelwasserstoffwasser gebracht, dort etwa 15 Stunden stehen gelassen und dann nochmals abgenutscht. Im übrigen wurde es wie Kupfersulfid I behandelt. Die Filtrate waren beide Male ziemlich klar; die Ausbeute war gut. Das erhaltene Kupfersulfid hatte zwar dieselbe Farbe wie das vorher dargestellte und liess sich wie dieses leicht pulvern, doch unterschied es sich in seiner Zusammensetzung vom ersten, eine Erscheinung, die sich auch bei den andern Sulfiden stets wiederholte.

Ein weiteres Kupfersulfid II wurde durch zweistündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff in $^1/_2$ Liter einer $^1/_{10}$ mol-Kupfersulfatlösung unter Eiskühlung dargestellt. Der entstandene Niederschlag, der braunschwarze Farbe zeigte, setzte sich erst nach 15 Stunden klar ab und wies nun grünschwarze Farbe auf. Der Niederschlag wurde, wie oben beschrieben, abgenutscht und im Kohlensäurestrom getrocknet. Das so dargestellte Kupfersulfid II zeigte schwarzgrüne Farbe und war einen Stich heller als Kupfersulfid I.

Ausserdem wurde noch zweimal Kupfersulfid unter Eiskühlung dargestellt. Das Kupfersulfid IIa wurde unter sonst gleichen Bedingungen wie Kupfersulfid Ia erhalten; doch war die Ausbeute des dunkelgrünen Körpers nur recht gering, da beim zweimaligen Abnutschen sehr viel Substanz durchlief.

Das Kupfersulfid IIb endlich wurde, nachdem es wie die vorhergehenden als braunschwarzer Niederschlag ausgefällt war, nach einstündigem Stehen abgenutscht. Das Filtrat war wenig grün. Nach dem Trocknen im Kohlensäurestrom auf dem Chlorcalciumbad hatte der Körper, der sich leicht pulvern liess, dunkelgrüne Farbe. Die Ausbeute war zufriedenstellend.

In ähnlicher Weise wurde Ferrosulfid dargestellt. Reiner Eisenvitriol wurde in Wasser gelöst und der Lösung zur Reduktion etwaiger Ferrisalze Eisennägel und etwas Schwefelsäure unter Erwärmen zugesetzt. Nachdem dann durch Titration mit Permanganat der Eisengehalt dieser Lösung festgestellt war, wurde sie so verdünnt, dass sie $^1/_{10}$ molekular wurde. Ein Liter dieser Lösung, das ca. 28 g Vitriol enthielt, wurde auf 70° C erhitzt und darauf mit der berechneten Menge einer reinen Schwefelammonlösung und etwas reinem Ammoniak zur Bindung der freien Schwefelsäure versetzt. Die Schwefelammonlösung war durch Sättigen von reinem 5fach normalen Ammoniak mit Schwefelwasserstoff und Hinzufügen der angewandten Menge Ammoniak dargestellt worden. Das ausgefällte Ferrosulfid wurde abgenutscht, wobei das Filtrat vollständig klar war, ausgewaschen, dann sofort feucht in einen Erlmeyer gebracht und dort im Kohlensäurestrom auf dem Wasserbad getrocknet. Einige Substanzteile waren nach dem Trocknen oberflächlich sehr wenig oxydiert. Die erhaltene Masse war steinhart und liess sich in der Reibschale nur sehr schwer pulvern. Die Farbe des gepulverten

Ferrosulfid I war schwarz mit leichtem braunen Stich; die Ausbeute war sehr gut.

In sonst genau gleicher Weise wurde ein zweites Ferrosulfid unter Eiskühlung (2 ° C) dargestellt. Beim Abnutschen lief nur im Anfang eine ganz geringe Menge Substanz durch das Filter, im übrigen war das Filtrat vollständig klar. Auch hier war nach dem Trocknen geringe Oxydation der Masse bemerkbar. Das erhaltene Ferrosulfid II hatte genau dieselbe Farbe wie Ferrosulfid I und liess sich ebenso schwierig pulvern. Die Ausbeute war sehr gut. Weiterhin wurde noch ein drittes Ferrosulfid IIa unter Eiskühlung (0 °) ausgefüllt. Die Darstellung verlief in gleicher Weise wie bei Ferrosulfid II. Die Ausbeute war gut.

Nickelsulfid wurde sowohl durch Fällung mit Schwefelammon als auch durch solche mit Schwefelwasserstoff dargestellt. In 1 Liter einer $^1/_{10}$ mol-Nickelsulfatlösung wurde noch die berechnete Menge Natriumacetat gelöst und in die Lösung, nachdem sie auf 70—80 ° C erhitzt war, ca. $1^1/_4$ Stunden Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis das ausgefällte Nickelsulfid sich vollständig abgesetzt hatte. Die Substanz liess sich äusserst leicht filtrieren, das Filtrat war klar. Das erhaltene Nickelsulfid I konnte man leicht zu einem feinen, sehr staubenden Pulver zerreiben. Es wies schwarze Farbe mit grauem Stich auf und wurde in guter Ausbeute erhalten.

Zum Schlusse wurde noch eine $^1/_{10}$ mol-Nickelsulfatlösung unter Eiskühlung mit der berechneten Menge reinen Schwefelammons versetzt, worauf Nickelsulfid als fein verteilter Niederschlag ausfiel. Die Substanz liess sich leicht filtrieren; das Filtrat war klar. Nach dem Trocknen konnte man das erhaltene Nickelsulfid II, das von schwarzer Farbe war, leicht pulvern, ohne dass es staubte. Die Ausbeute war sehr gut.

III. Analytische Bestimmung der Sulfide.

Die Analysierung der Sulfide machte, wie schon früher erwähnt, einige Schwierigkeiten. Bei den Metallbestimmungen, die doch möglichst rasch vor sich gehen sollten, war der beim Lösen der Sulfide in Säuren stets ausfallende Schwefel anfangs etwas hinderlich. Die Schwefelbestimmungen gehören ja an sich zu den unangenehmsten

der analytischen Chemie. Ausserdem machte sich auch die rasche Oxydation der Sulfide beim Aufbewahren unvorteilhaft bemerkbar.

Zur Kupferbestimmung wurde schliesslich folgendes Verfahren angewandt: Etwa 0,2 g Kupfersulfid wurden in verdünnter Salpetersäure (1:1) gelöst. Die Lösung wurde dann solange gekocht, bis der ausgeschiedene Schwefel rein gelb aussah, was etwa $1^1/_2$ Stunden in Anspruch nahm, und hierauf von diesem abfiltriert. Das Filtrat wurde nochmals mit wenigen ccm Salpetersäure versetzt, entsprechend verdünnt und dann zur Kupferabscheidung der Elektrolyse unterworfen. Verwendet wurden Netzelektroden, von denen die negative rotierte; die Stromstärke betrug 0,1—0,2 Amp. Das Filter mit dem Schwefel wurde nach dem Auswaschen verbrannt; die geringen Mengen des vom Schwefel zurückgehaltenen Kupfers wurden als Cu O bestimmt. Die Methode ergab sehr gut übereinstimmende Resultate. Das im Schwefel zurückgehaltene Kupfer darf, wenn sein Gewicht auch 1 mg selten übersteigt, in keinem Falle vernachlässigt werden. Selbst nach mehrstündigem Auskochen und Auswaschen mit heisser Säure und heissem Wasser hatte der Schwefel noch beachtenswerte Mengen Kupfer eingeschlossen, wenn er auch äusserlich rein gelb erschien.

Recht brauchbare Resultate ergab auch einfaches Rösten der Sulfide im Porzellantiegel und Bestimmung als Cu O. Allerdings musste man dabei sehr vorsichtig verfahren, d. h. man durfte die Temperatur nicht zu rasch steigern, da sonst Verluste entstanden. Die gefundenen Zahlen waren stets etwas zu hoch, was nach den Lehrbüchern auf der Bildung von etwas Sulfat beruht. Doch konnte ich in diesem Falle solches nicht nachweisen.

Zur Eisenbestimmung im Ferrosulfid verfuhr man zunächst folgendermassen. Das Sulfid wurde in Königswasser gelöst, die Lösung eingedampft, und der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen. Aus dieser Lösung wurde das Eisen mit Ammoniak gefällt und als Fe_2O_3 bestimmt. Die Resultate waren nicht zufriedenstellend; sie differierten in den schlimmsten Fällen um 0,5 % von einander.

Weit bessere Resultate erhielt man durch einfaches vorsichtiges Rösten der Sulfide im Porzellantigel und Bestimmung als Fe_2O_3. Der schön rotbraune Rückstand war reines Eisenoxyd, in dem sich nicht die geringste Spur Schwefelsäure nachweisen liess. Die auf

diese Weise gefundenen Zahlen lagen zwischen den nach obiger Methode erhaltenen und differierten kaum von einander.

Zur Nickelbestimmung wurde das Nickelsulfid in Königswasser gelöst, und die mit Schwefelsäure versetzte Lösung bis zum Entweichen der weissen Dämpfe eingeengt. Der Rückstand wurde in etwas Wasser aufgenommen und hiezu eine Lösung von 5—10 g Ammonsulfat und 30—40 ccm freies Ammoniak gegeben. Dann wurde bei Zimmertemperatur mit einer Stromdichte von ca. 0,5 Amp. elektrolysiert. Die Ausfällung des Nickels währte etwa 2 Stunden. Die Methode ergab zufriedenstellende, übereinstimmende Resultate. Allerdings musste beim Eindampfen sehr vorsichtig zu Werke gegegangen werden, da man sonst sehr leicht infolge Spritzens Verluste bekam.

Die qualitative Analyse sämtlicher dargestellten Sulfide ergab Anwesenheit von Schwefelsäure. Zur Bestimmung derselben wurde die Substanz mit heisser, starker Salzsäure übergossen und mit letzterer einige Zeit ausgekocht, wobei sich das Sulfat löste, während der freigewordene Schwefelwasserstoff entwich. Eine Oxydation des Sulfidschwefels war dabei nicht möglich. In der vom Schwefel etc. abfiltrierten Lösung wurde die Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt.

Da in sämtlichen Sulfiden auch Wasser nachgewiesen werden konnte, musste auch dieses quantitativ bestimmt werden. Zu diesem Zwecke wurden verschiedene Methoden ausprobiert, doch nur die folgende führte zu übereinstimmenden Resultaten. Etwa 0,4 g der zu analysierenden Substanz wurden in ein Schiffchen abgewogen. Dieses wurde dann in eine schwer schmelzbare, zur Hälfte mit Bleidioxyd beschickte Glasröhre gebracht, mit der ein gewogenes Chlorcalciumrohr verbunden war. An letzteres wurde noch ein weiteres Chlorcalciumrohr angeschlossen, damit von der freien Seite keine Feuchtigkeit eindringen könne. Durch das ganze System wurde nun trockener Sauerstoff geleitet und die Röhre hierauf vorsichtig erhitzt. Etwa zu Schwefeldioxyd verbrannter Schwefel wurde durch das Bleidioxyd zurückgehalten, während das Wasser in die Chlorcalciumröhre übergetrieben und dort bestimmt wurde.

Die meisten Schwierigkeiten bot die Schwefelbestimmung. Es ist zwar eine grosse Menge von Methoden ausgearbeitet, aber gerade

aus der grossen Zahl der Verfahren[1]) scheint hervorzugehen, dass sich im allgemeinen keine Methode einen weiteren Anwendungskreis erworben hat.

Bei den ersten Schwefelbestimmungen wurde das Sulfid vorsichtig mit rauchender Salpetersäure im Kolben versetzt, dann wurde auf dem Wasserbade eingedampft und diese Operation 4—5 mal wiederholt, bis sich der Rückstand im Wasser löste. Nachdem dann noch zur Vertreibung der Salpetersäure mehrmals mit Salzsäure eingedampft worden war, wurde die entstandene Schwefelsäure als Baryumsulfat ausgefällt. Die erhaltene Menge Baryumsulfat wurde dann auf Schwefel umgerechnet. Die so gefundenen Zahlen waren fast durchwegs zu niedrig und differierten ziemlich unter einander.

Ähnliche Resultate erzielte man, als zur Lösung und Oxydation der Sulfide Königswasser verwendet wurde.

Die Schwefelbestimmung nach der Fresenius'schen Schmelzmethode ergab brauchbare Zahlen; doch habe ich auch dieses Verfahren wegen der langen Zeit, die es erfordert, nicht verwendet.

Schliesslich wurde der Schwefel indirekt aus der Differenz der für Metall, Schwefeltetroxyd und Wasser gefundenen Prozentzahlen gegen 100 bestimmt. Bei einer solchen indirekten Bestimmung häufen sich zwar alle Fehler auf diesen einen Bestandteil, aber für meine Zwecke, bei denen es ja nur auf den Vergleich der Schwefelmengen vor und nach der Extraktion ankam, genügte eine Methode, die in sich übereinstimmende Resultate gab, wenn ihr auch selbst, absolut betrachtet, kleine Versuchsfehler anhafteten. Denn diese waren ja in allen Fällen dieselben und fallen beim Vergleich der Resultate heraus.

Gefunden wurden durch Elektrolyse:
im Kupfersulfid I: 64,41 %, 64,49 % Kupfer (± 0,04):
im Kupfersulfid Ia: 64,93 %, 64,89 % Kupfer (± 0,02),
dann: 64,78 %, 64,76 %, 64,73 % Kupfer,
und nach 3 Monaten (Zeit der Extraktion):
63,45 %, 63,69 % Kupfer; Mittel: 63,57 % (± 0,12).

---

[1]) Siehe Marchlewski, Kritische Studien über Sulfidschwefelbestimmungsmethoden. Z. anal. Ch. 32, 1—45. C.-B. 1893, I, 315.

Kurz vorher ergab Rösten
des Kupfersulfids Ia: 63,95%, 63,89%, 63,88%, 63,73%,
im Mittel: 63,86% Kupfer.

Die Zahlen zeigen deutlich, wie rasch sich das Sulfid oxydiert, denn die ständige Abnahme des Prozentgehaltes an Kupfer ist lediglich auf Oxydation zurückzuführen. Auch das Nickelsulfid erwies sich als leicht oxydierbar, besonders aber beim Ferrosulfid war die Oxydation sehr beträchtlich. Ein mit Ferrosulfid gefülltes Wägegläschen nahm einmal innerhalb 8 Tagen im Exsikkator um 1 mg zu. Die Oxydation war besonders auffallend, da die Sulfide, in Substanzgläschen mit Glasschliffen eingeschlossen, im Exsikkator aufbewahrt wurden. Auch das Vorhandensein von Wasser bei den Sulfiden nach kürzerem Liegen liess sich schwer erklären, war doch jedes einzelne bei der Darstellung im trocknen Kohlensäurestrom getrocknet worden.

Die Analyse ergab weiterhin:
für das Kupfersulfid II: 65,55%, 65,30% Kupfer ($\pm$0,13):
für das Kupfersulfid IIa: 65,07%, 65,06%, 65,07% Kupfer;
und für das Kupfersulfid IIb: 60,93%, 60,96%, 61,05%,
im Mittel: 60,98% Kupfer (Elektrolyse).

Durch Rösten wurde
für das Kupfersulfid IIb: 61,82%, 61,41%,
im Mittel: 61,62% Kupfer ($\pm$0,21) gefunden.

Im Röstrückstand konnte qualitativ keine Schwefelsäure nachgewiesen werden; doch war der Rückstand nicht reines Cu O. Elektrolyse ergab nämlich, dass in demselben nicht 61,62%, sondern nur 61,11% Kupfer, auf Kupfersulfid berechnet, enthalten waren. Der grösste Teil der Schwefelsäure war zweifelsohne beim Glühen fortgegangen, weil das Kupfersulfid IIb 6,2% SO_4 enthielt. Die Möglichkeit, dass die so geringe Menge SO_4 wie sie der Differenz von 0,5% entspricht, bei der qualitativen Probe nicht in Erscheinung trat, bleibt bestehen.

Aus dem Kupfergehalt der verschiedenen Kupfersulfide geht weiterhin hervor, dass es für die Zusammensetzung der Sulfide nicht von Bedeutung ist, ob sie in der Kälte oder in der Hitze dargestellt sind, denn der Kupfergehalt des kalt gefällten Kupfersulfids ist im einen Falle höher, im andern beträchtlich niederer als der des

warm gefällten. Von Einfluss sind wohl nur die Verhältnisse, unter denen Auswaschen und Trocknen vorgenommen wurden, und vielleicht auch die Dauer der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Metallsalzlösung, bei Anwendung von Schwefelammon auch dessen Zusammensetzung und Menge.

Im Ferrosulfid I wurden durch Lösen in Königswasser und Fällen mit Ammoniak 46,64%, 46,96%, im Mittel 46,80% Eisen (±0,16) gefunden; nach einwöchentlichem Aufbewahren im Wägegläschen: 45,7%, 45,17%, im Mittel 45,44% Eisen (±0,21). Nach mehreren Wochen ergab die Untersuchung von Ferrosulfid I, das neu dem Exsikkator entnommen war, 46,41%, 45,92%, im Mittel: 46,17% Eisen (±0,25), während die gleichzeitige Analysieruug nach der Röstmethode 45,95%, 45,97%, im Mittel: 45,96% Eisen (±0,01) ergab. Im Ferrosulfid II wurden 50,89%, 50,91%, im Mittel: 50,90% Eisen (±0,01) nach der Röstmethode gefunden. Im Ferrosulfid IIa ergab die Analyse 44,22%, 44,34%, im Mittel: 44,28% Eisen (±0,06).

Im Nickelsulfid I wurden 59,62%, 59,31%, im Mittel: 59,47% Nickel (±0,16) gefunden; im Nickelsulfid II: 50,98%, 51,27%, im Mittel also: 51,13% Nickel (±0,15).

Die Schwefeltetroxydbestimmung ergab:

für Kupfersulfid Ia: 0,9% SO_4,
für Kupfersulfid IIb: 6,2% SO_4,
für Ferrosulfid I: 10,7% SO_4,
für Ferrosulfid II: 2,6% SO_4,
für Ferrosulfid IIa: 15,07%, 15,43% SO_4,
im Mittel: 15,25% SO_4 (±0,18)
für Nickelsulfid I: 2,8%, 3,2%, SO_4
im Mittel: 3,0% SO_4 (±0,2),
für Nickelsulfid II: 7,8%, 7,8% SO_4.

Nur die eben genannten Sulfide wurden zur Extraktion verwendet.

An Wasser wurde gefunden:

im Kupfersulfid Ia: 3,06%, 3,03%, im Mittel: 3,05% (±0,02),
im Kupfersulfid IIb: 5,14%,
im Ferrosulfid I: 11,3%, 12,1%, im Mittel: 11,7% (±0,4),
im Ferrosulfid II: 6,9%,
im Ferrosulfid IIa: 11,98%,

im Nickelsulfid I: 3,7%,
im Nickelsulfid II: 7,47%, 7,55%, im Mittel: 7,51% (±0,04).

Bei den Kupfersulfiden wurde der Wassergehalt erst 4 Monate nach der Extraktion bestimmt, sonst stets gleichzeitig.

Die Schwefelbestimmungen durch Oxydation mit Salpetersäure hatten ergeben:

im Kupfersulfid I: 33,05% Schwefel,
im Kupfersulfid Ia: 31,07%, 32,19% Schwefel (statt 33,5%)
im Kupfersulfid II: 31,44%, 32,50% Schwefel.

Nach der Fresenius'schen Schmelzmethode wurden für Kupfersulfid Ia: 33,5% Schwefel gefunden.

Da diese Resultate, bis auf das letzte, nicht verwendbar sind und weitere Untersuchungen zu viel Zeit in Anspruch genommen hätten, wurde der Prozentgehalt der Sulfide an Schwefel dann stets indirekt bestimmt. Für die gravimetrische Bestimmung des Metalls und die Bestimmung des Schwefeltetroxyds als $BaSO_4$ kommen nur die gewöhnlichen analytischen Fehler in Betracht, die bei diesen Methoden klein sind und ca. 0,1, nicht über 0,2% betragen. Bei der Wasserbestimmung können die Fehler etwas grösser sein und bis 0,5% steigen. Die Schwefelbestimmung aus der Differenz gegen 100 kam also im schlimmsten Fall, wenn sich alle Fehler nach einer Richtung häufen, um höchstens ±0,9% falsch sein. Dieser Fehler kommt bei meinen orientierenden und rein vergleichenden Versuchen nicht in Betracht gegenüber dem Zeitgewinn.

So ergibt sich denn die Zusammensetzung der zur Extraktion verwendeten Sulfide, wie folgt:

Kupfersulfid Ia (warm gefällt; Cu : S = 1 : 1,06) [1])

63,57% Kupfer
31,8 % gebundener Schwefel (Cu S)
1,7 % freier Schwefel
0,9 % Schwefeltetroxyd
2,0 % Wasser (durch Differenz;
nach 4 Monaten: 3,1%)

[1]) Bei der Berechnung des Verhältnisses von Metall und Schwefel bei den Sulfiden, ist natürlich beachtet worden, dass ein Teil des Metalls an das SO_4 gebunden war.

Kupfersulfid IIb (kalt gefällt; Cu : S = 1 : 1,06)

60,98 % Kupfer
28,7 % gebundener Schwefel (Cu S)
6,2 % Schwefeltetroxyd
4,1 % freier Schwefel + Wasser.
(Nach 4 Monaten: 5,1 % Wasser.)

Ferrosulfid I (warm gefällt; Fe : S = 1 : 1,39; $Fe_5 S_7$?)

45,96 % Eisen
22,8 % gebundener Schwefel (Fe S)
8,8 % freier Schwefel
10,7 % Schwefeltetroxyd
11,7 % Wasser.

Ferrosulfid II (kalt gefällt; Fe : S = 1 : 1,41; $Fe_5 S_7$?)

50,9 % Eisen
28,3 % gebundener Schwefel (Fe S)
11,3 % freier Schwefel
2,6 % Schwefeltetroxyd
6,9 % Wasser.

Ferrosulfid IIa (kalt gefällt; Fe : S = 1 : 1,41; $Fe_5 S_7$?)

44,28 % Eisen
20,32 % gebundener Schwefel (Fe S)
8,17 % freier Schwefel
15,25 % Schwefeltetroxyd
11,98 % Wasser.

Nickelsulfid I (warm gefällt; Ni : S = 1 : 1,07)

59,47 % Nickel
31,5 % gebundener Schwefel (Ni S)
2,3 % freier Schwefel
3,0 % Schwefeltetroxyd
3,7 % Wasser

Nickelsulfid II (kalt gefällt; Ni : S = 1 : 1,33; $Ni_3 S_4$?)

51,13 % Nickel
25,3 % gebundener Schwefel (Ni S)
8,3 % freier Schwefel
7,8 % Schwefeltetroxyd
7,5 % Wasser.

IV. Extraktion der Sulfide.

Die Extraktion der Sulfide wurde in einer Art Soxhletschen Apparat vorgenommen. Die genau abgewogenen Sulfide wurden in Filtrierpapier gewickelt, das mit einem baumwollenen Faden zugebunden und selbst wieder mit einem andern Filtrierpapier umhüllt wurde, sodass ein Herausfallen oder Durchlaufen der Substanz unmöglich war.

Zunächst wurde eine solche doppelte Papierhülle leer, d. h. ohne Substanz 62 Stunden mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Hiebei wurde nichts extrahiert und es bildeten sich auch keine Verharzungsprodukte des Schwefelkohlenstoffs; das Kölbchen, in dem die extrahierte Substanz hätte zurückbleiben müssen, hatte an Gewicht nicht zugenommen.

Vom Kupfersulfid Ia wurden zur Extraktion 1,2544 g angewandt. Nach 26 stündiger Behandlung mit Schwefelkohlenstoff waren hieraus 0,0136 g = 1,08 %, nach insgesamt 53 1/4 Stunden zusammen 0,0190 g = 1,52 % Schwefel extrahiert. Die Extraktion war damit beendet. Im Kupfersulfid Ia waren aber 1,7 % freier Schwefel vorhanden.

Vom Kupfersulfid IIb wurden 1,7949 g angewandt, aus denen nach 26 Stunden 0,0265 g = 1,48 %, nach 53 1/4 Stunden zusammen 0,0331 g = 1,84 % Schwefel extrahiert waren. Im ganzen waren 4,1 % freier Schwefel + Wasser vorhanden gewesen; der Wassergehalt des Sulfids betrug also zur Zeit der Extraktion 2,26 %, in guter Übereinstimmung mit dem des Kupfersulfids Ia.

Die Extraktion beschränkte sich in beiden Fällen auf den freien Schwefel; die Verbindung Cu S ist also gegen Schwefelkohlenstoff beständig. Auch ist es ohne Bedeutung, ob das Sulfid in der Hitze oder in der Kälte dargestellt wurde.

Ähnlich verhielten sich die Nickelsulfide. Vom Nickelsulfid I wurden 1,2894 g der Extraktion unterworfen. Nach 26 stündiger Behandlung mit Schwefelkohlenstoff waren 0,0055 g = 0,43 % Schwefel entzogen worden, nach 53 1/4 Stunden zusammen 0,0181 g, also 1,4 % Schwefel, die auch nach insgesamt 88 1/4 Stunden nicht weiter vermehrt worden waren. Vorhanden waren 2,3 % freier Schwefel.

Ferner wurden 1,0069 g Nickelsulfid II mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Diesen wurden in 26 Stunden 0,0120 g = 1,19 %, in insgesamt 53 1/4 Stunden 0,0221 g = 2,2 % Schwefel entzogen, während nach weiteren 35 Stunden eine Extraktion nicht mehr stattgefunden hatte. An freiem Schwefel waren 8,3 % vorhanden.

Die Extraktion erstreckte sich also auch hier in beiden Fällen lediglich auf den ungebundenen Schwefel; es scheint sogar, als ob hier noch eine beständige höhere Schwefelverbindung des Nickels, vielleicht Ni_2S_3, vorliege, was besonders die grosse Differenz zwischen dem freien und extrahierten Schwefel bei dem kalt gefällten Sulfid wahrscheinlich macht.

Ein anderes Verhalten als die beiden untersuchten Schwefelmetalle zeigten die Ferrosulfide.

Vom Ferrosulfid I wurden 1,7690 g angewandt, aus denen nach 26 stündiger Behandlung mit Schwefelkohlenstoff 0,1057 g = 5,98 %, nach 53 1/4 Stunden 0,2080 g = 11,76 %, nach 88 1/4 Stunden 0,4133 g = 23,36 %, und nach 119 3/4 Stunden 0,4445 g also 25,13 % Schwefel zusammen extrahiert waren. Die Extraktion wurde noch weitere 30 Stunden fortgesetzt, doch konnte nicht festgestellt werden, wieviel in dieser Zeit noch extrahiert wurde, da das Kölbchen zerbrach.

Da nun im Ferrosulfid I nur 8,8 % freier Schwefel vorhanden waren, so ist offenbar aus der Verbindung FeS Schwefel herausgelöst worden.

Vom Ferrosulfid II wurden 4,1029 g angewandt, aus denen nach 26 Stunden 0,2411 g Schwefel extrahiert waren, also ähnlich wie beim vorhergehenden Versuch 5,88 %. An freiem Schwefel waren 11,3 % vorhanden. Leider liess sich die Extraktion nicht weiter fortsetzen, da das Sulfid beim Trocknen auf der Heizung plötzlich von selbst zu glimmen begann und vollständig verbrannte. Diese Erscheinung ist sehr bemerkenswert, da sie auch beim FeS_2 von Sénarmont[1]) beobachtet wurde. Ob hier ein Gemisch von Schwefel mit fein verteiltem Eisen, das ja bekanntermassen pyrophorisch ist, vorliegt, oder ob es pyrophore Eisensulfide gibt, muss erst besonders untersucht werden. Da nun auch hier in Übereinstimmung

[1]) Ann. ch. phys. [3] 30, 129. J.-B 1850, 266. Siehe auch Einleitung.

mit dem vorigen Versuch nach 26 Stunden schon 5,88 % extrahiert waren, so ist der Schluss gestattet, dass wohl auch hier, beim kalt gefällten Ferrosulfid die Verbindung Fe S angegriffen worden wäre. Um dies zu kontrollieren, wurden weitere Versuche mit dem kalt gefällten Ferrosulfid IIa angesetzt.

Zunächst wurden 1,5258 g Ferrosulfid IIa zur Extraktion mit Schwefelkohlenstoff verwendet und aus dieser Substanz in 51 $^3/_4$ Stunden 0,0505 g = 3,31 % Schwefel extrahiert.

Bei einem Parallelversuch mit Alkohol wurden in 53 Stunden aus 2,0919 g Ferrosulfid 0,0905 g = 4,33 % Schwefel extrahiert, ein Beweis dafür, dass Alkohol ebenso wirkt wie Schwefelkohlenstoff. Auch bei diesem Versuch begann das Sulfid während des Trocknens an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur plötzlich zu glimmen. Das Papier verkohlte, während das Ferrosulfid sich in schön ziegelrotes Eisenoxyd verwandelte.

Um eine Oxydation des Sulfids während der Unterbrechung der Extraktion zu vermeiden, wurde bei dem nun folgenden letzten Versuch die Substanz nicht getrocknet, sondern bis zur Fortsetzung der Extraktion in einem Gläschen unter Schwefelkohlenstoff aufbewahrt. Der Schwefelkohlenstoff wurde natürlich bei der folgenden Extraktion mitverwendet.

Aus 1,0597 g Ferrosulfid IIa waren nun nach 51 $^3/_4$ Stunden 0,0825 g = 7,79 %, nach zusammen 102 $^1/_2$ Stunden 0,1068 g = 10,08 %, nach 152 $^3/_4$ Stunden: 0,1295 g = 12,22 % Schwefel extrahiert.

Es wurde also auch hier, wo 8,17 % freier Schwefel vorhanden gewesen waren, ein Teil des gebundenen Schwefels mitgelöst, jedoch weniger als beim warm gefälltem Ferrosulfid I.

V. Zusammenfassung der Resultate.

Für die Zusammensetzung des Kupfer- und des Ferrosulfids ist es ohne Bedeutung, ob die Fällung in der Hitze oder in der Kälte stattgefunden hat. Beim Nickelsulfid trat ein Unterschied zu Tage, aber dieser ist wohl lediglich darauf zurückzuführen, dass bei der Fällung in der Hitze Schwefelwasserstoff, bei der in der Kälte

Schwefelammon verwendet wurde. Bemerkenswert ist dabei, dass durch Schwefelammon das schwefelreichere Sulfid ausgefällt wird. Da nun der Mehrgehalt an Schwefel in diesem Sulfid auch nach der Extraktion bestehen blieb, so ist wahrscheinlich, dass es sich hier tatsächlich um die Ausfällung von höheren Sulfiden gehandelt hat, die vom Schwefelammon nicht reduziert worden sind. Vom Schwefelwasserstoff sind aber die höheren Oxydationsstufen des Metalls wie gewöhnlich zerstört worden.

Bei Kupfer- und Nickelsulfid wird der gebundene Schwefel durch Schwefelkohlenstoff nicht angegriffen, beim Ferrosulfid scheint dies der Fall zu sein. Dabei hat sich ein auffallender Unterschied im Verhalten des warm gefällten und des kalt gefällten Ferrosulfids gezeigt. Vom ersteren wurde nämlich bei ungefähr gleicher Menge freien Schwefels 25,13 %, von letzteren in längerer Zeit nur 12,22 % Schwefel extrahiert. Bei der Beurteilung dieses Ergebnisses ist aber zu beachten, dass im ersten Falle die Papierpatrone mit dem Sulfid zwischen den einzelnen Extraktionen getrocknet wurde, im letzteren Falle nicht. Nun ist ja in zwei Fällen die Patrone mit dem Sulfid beim Trocknen infolge einer schnellen und starken Oxydation verglimmt. Die Oxydation mit der sie begleitenden Erwärmung hat in den anderen Fällen beim Trocknen wohl auch stattgefunden, doch in minder heftigem Grade, so dass sie äusserlich nicht bemerkt werden konnte. Es ist aber wahrscheinlich, dass die Erhitzung doch so hoch war, dass dadurch innerhalb der Patrone aus dem Sulfid Schwefel freigemacht wurde, der sich dann im Schwefelkohlenstoff löste. Bei dem Ferrosulfid IIa war dieser Vorgang nicht möglich, da es während der Unterbrechungen unter Schwefelkohlenstoff stand. Um den Temperatureinfluss zu studieren, muss man daher, zur Kontrolle ein hochsiedendes Extraktionsmittel anwenden.

Ob die Sulfide immer so weit entschwefelt werden, dass eine bestimmte chemische Verbindung zurückbleibt, ist noch nicht bewiesen.

Die weitere Aufklärung der Verhältnisse muss besonderen Versuchen vorbehalten bleiben. Herr cand. chem. Schweizer hat die Untersuchungen bereits aufgenommen.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. Universität Erlangen auf Anregung und unter der äusserst liebenswürdigen Leitung des Herrn Privatdozenten Dr. E. Jordis ausgeführt.

Ihm, wie den Herren Professoren Dr. O. Fischer und Dr. E. Wiedemann sage ich an dieser Stelle für das Interesse, das sie meinen Studien jederzeit entgegenbrachten, meinen herzlichsten Dank.

Lebenslauf.

Ich, Wilhelm Rosenhaupt, israelitischer Konfession, wurde am 7. Juli 1884 als Sohn des Fabrikbesitzers Hermann Rosenhaupt und seiner Ehefrau Seraphine, geb. Levy zu Fürth in Bayern geboren. Ich besuchte dort zunächst 3 Jahre die Vorschule und trat im Jahre 1893 in das Kgl. humanistische Gymnasium ein, das ich im Sommer 1902 absolvierte. Sodann bezog ich die Universität München, um mich dem Studium der Naturwissenschaften, spez. dem der Chemie, zu widmen. Im Januar 1905 bestand ich dort bei Geheimrat von Baeyer die Verbandsprüfung. Vom Sommersemester 1905 an setzte ich meine Studien an der Universität Erlangen fort.